

Estudo comparativo dos bio-óleos obtidos por pirólises rápida e lenta do caroço de pêssigo

Comparative study of bio-oils obtained by fast and slow pyrolysis of peach stone

Lidiane Valadão^{1*} , Caroline Duarte¹ , Gabriela Andrade¹ ,
Diego de los Santos¹ , Pedro Sanches Filho¹ 

RESUMO

O processamento de pêssigo em conserva gera o caroço como resíduo agroindustrial de difícil destinação. Assim, a técnica de pirólise do endocarpo lenhoso é um eficiente tratamento para conversão da biomassa em produtos com valor agregado. Entre os produtos, o bio-óleo é composto de duas fases imiscíveis (orgânica e aquosa), com potencial para suprir a produção de produtos químicos em diferentes ramos industriais. O objetivo deste estudo foi obter e avaliar a constituição da fase orgânica dos bio-óleos com base nas pirólises rápida (reator de quartzo) e lenta (reator de aço inox) do endocarpo lenhoso, ambos de leito fixo a 700°C evidenciando assim a influência dos processos na constituição dos bio-óleos obtidos. As frações líquidas foram derivatizadas com N-metil-N-trimetilsililtrifluoracetamida para posterior caracterização em cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Pela metodologia empregada, detectaram-se nas fases orgânicas dos bio-óleos da pirólise rápida e lenta um total de 59 e 41 compostos, respectivamente; destes, os fenóis são majoritários com 59,9% e 67,2%, em massa, em que os núcleos metoxifenol (rápida) e os alquilfenóis (lenta) são os compostos predominantes. Conclui-se que a etapa de derivatização e a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas foram satisfatórias para a caracterização qualitativa e semiquantitativa dos bio-óleos, os quais mostraram potencial de utilização como fonte de produtos químicos e beneficiamento no reaproveitamento de resíduos.

Palavras-chave: bio-óleo; pirólise; resíduo agroindustrial.

ABSTRACT

The processing of pickled peaches generates the peach stone as an agro-industrial residue that is difficult to dispose of. Thus, the woody endocarp pyrolysis technique is an efficient treatment for converting biomass into value-added products. Among the products, bio-oil is composed of two immiscible phases (organic and aqueous), with potential to supply the production of chemical products in different industrial sectors. The objective of this study was to obtain and evaluate the constitution of the organic phase of the bio-oils based on the fast (quartz reactor) and slow (stainless steel reactor) pyrolysis of the woody endocarp, both with fixed bed at 700°C, thus evidencing the influence of processes in the constitution of the obtained bio-oils. As liquid fractions, they were derived with N-methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide for further characterization in gas chromatography coupled with mass spectrometry. Through the methodology employed, a total of 59 and 41 compounds were detected in the organic phases of the fast and slow pyrolysis bio-oils, respectively; Phenols are the majority, with 59.9 and 67.2% by weight, where the methoxyphenol (fast) and cresols (slow) are the predominant compounds. It is concluded that the derivatization stage and the gas chromatography/mass spectrometry technique were satisfactory for the qualitative and semi-quantitative characterization of bio-oils, which they can potentially use as a source of chemical products and to benefit from reuse of residue.

Keywords: bio-oil; pyrolysis; agroindustrial residue.

INTRODUÇÃO

O consumo de combustíveis fósseis e seu consequente esgotamento tornaram necessária a investigação por fontes alternativas e renováveis de energia, como a biomassa (MELO; JANUZZI; BAJAY, 2016). Biomassa é qualquer matéria orgânica/biodegradável de baixo custo e considerada ambientalmente amigável, sendo normalmente constituída de celulose, hemicelulose e lignina (FREITAS

et al., 2017). A disponibilidade e os fatores econômicos e ambientais estão entre as questões a serem consideradas na seleção da biomassa a ser utilizada.

No Brasil, o caroço de pêssigo é promissor para aplicação como fonte de biomassa, dada sua abundância. O pêssigo é a principal fruta industrializada na Região Sul do país, abastecendo o mercado interno e externo, com produção anual de 117.212 toneladas (IBGE, 2018). O resíduo agroindustrial do

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-Rio-Grandense - Pelotas (RS), Brasil.

***Autora correspondente:** lidischmalfuss@gmail.com

Conflitos de interesse: os autores declaram não haver conflito de interesses.

Financiamento: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

Recebido: 16/10/2019 - **Aceito:** 31/08/2020 - **Reg. ABES:** 20200077

processamento de pêssego em conserva, o caroço, equivale a 10% em massa do volume produzido pelas empresas e não possui um destino ambiental adequado (PELENTIR, 2007).

Entre os métodos empregados para converter biomassa em produtos com valor agregado, destaca-se a pirólise. Esse processo consiste na decomposição termoquímica da biomassa em elevadas temperaturas e atmosfera inerte, produzindo produtos sólido (char), líquido (bio-óleo) e gasoso (KLEMETSURD *et al.*, 2017). A pirólise pode ser classificada como lenta ou rápida, a diferença ocorre pela taxa de aquecimento, temperatura e tempo de residência da matéria-prima no reator, podendo interferir no rendimento, nas características e na composição dos produtos (VIEIRA, 2004; MIGLIORINI, 2014; FERNANDES *et al.*, 2015).

Entre os produtos de pirólise, o bio-óleo (BO) destaca-se por suas diferentes aplicações, como combustível renovável ou material de partida para novos produtos químicos (LEME; FERNANDES; LOPES, 2017). Como resultado da decomposição da biomassa, o BO apresenta-se como uma mistura complexa de compostos químicos com alto teor de oxigênio e de diferentes grupos funcionais, distribuídos em duas fases imiscíveis, uma orgânica e outra aquosa (MOTA *et al.*, 2015). Por essa complexidade, a caracterização da composição do BO torna-se essencial para definir seus usos e aplicações (SANCHES FILHO *et al.*, 2017).

Em virtude da presença de compostos orgânicos, técnicas como a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS), cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) e cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC) são indicadas para análise do BO (LAZZARI *et al.*, 2019). Alguns estudos similares, como de Betemps *et al.* (2017) e Fan *et al.* (2015), utilizaram a técnica de GC/MS. Como o BO reúne diversos compostos e muitos desses com grupos funcionais polares, etapas de derivatização podem ser empregadas, a fim de conferir estabilidade térmica a alguns compostos e favorecer a interação com a fase estacionária empregada, assim melhora a qualidade nas análises qualitativa e quantitativa realizadas por GC/MS (SANCHES FILHO *et al.*, 2020).

Nesse contexto, pela constituição do BO depender do processo de pirólise e não haver dados da composição do BO do caroço de pêssego obtido em reator de aço a baixas razões de aquecimento (pirólise lenta), a obtenção e a caracterização fazem-se necessárias para compreender o processo e avaliar as possíveis aplicações para esse BO. Assim, o objetivo do presente estudo foi caracterizar as frações orgânicas do BO obtido com base na técnica de pirólise lenta comparando com o BO obtido por pirólise rápida do caroço de pêssego, empregando a derivatização com N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida (MSTFA) e a análise por GC/MS.

METODOLOGIA

Amostra e preparo da biomassa

A biomassa utilizada foi o caroço do pêssego de diferentes cultivares do espécime *Prunus pérsica*. A matéria-prima foi fornecida por indústria do ramo de conservas, no município de Pelotas (RS), proveniente da safra 2017/2018. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e armazenadas a temperatura ambiente no laboratório. Inicialmente, separou-se a amêndoa do endocarpo lenhoso (CP), que foi reduzido de tamanho em um moinho de facas. Após, separaram-se os

fragmentos por granulometria em peneira vibratória. Selecionou-se a fração de 2 mm de diâmetro para os experimentos (ZHANG *et al.*, 2016).

Caracterização da biomassa

Nas partículas selecionadas, determinou-se o teor de umidade pela diferença de massa (ASTM, 1996). O teor de cinzas foi medido pela combustão do CP em forno mufla de acordo com a norma ASTM E. 1755-01 (ASTM, 2015). Determinou-se o teor de matéria orgânica por meio da diferença do teor de cinzas em porcentagem para 100%. Ambos os procedimentos foram realizados em triplicata. A análise termogravimétrica, para determinar a faixa de temperatura na qual ocorre a perda de massa do CP, foi realizada em atmosfera inerte (N₂), em equipamento Shimadzu DSC-60. Submeteram-se a aquecimento 2,618 mg do CP previamente seco, iniciando em 25°C, com taxa de 10°C.min⁻¹ até 1.000°C.

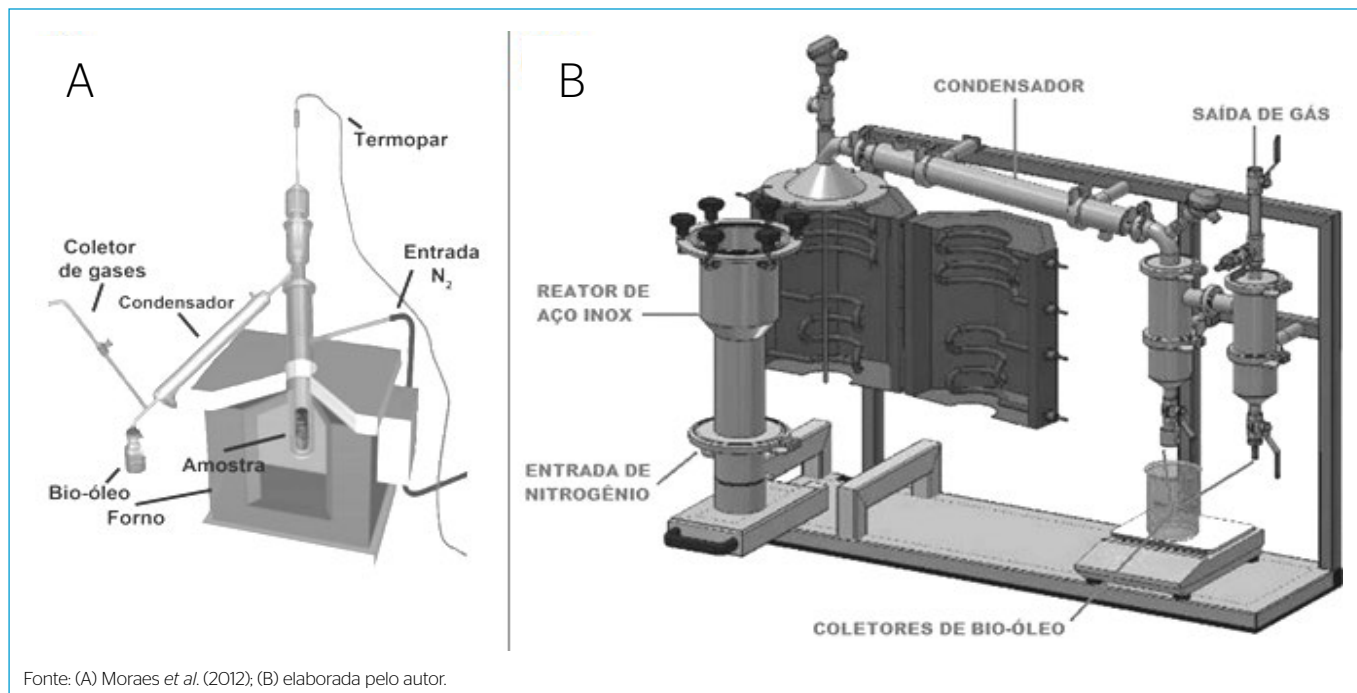
Processos de pirólise

O processo de pirólise rápida foi realizado em escala laboratorial, em regime de batelada, num forno dotado de um reator tubular de quartzo de leito fixo com dimensões de 40 mm de diâmetro, 200 mm de comprimento, um termopar tipo K, um medidor de fluxo de gás nitrogênio, uma saída de gases voláteis, um condensador, um tubo coletor de BO e um resistor para aquecimento (Figura 1A). Para a termoconversão, foram colocados 7 g de caroço de pêssego com 2 mm de diâmetro a uma taxa de aquecimento de 60°C.min⁻¹ até 700°C com tempo de residência de 5 min e vazão do fluxo de nitrogênio de 5 mL.min⁻¹ (MORAES *et al.*, 2012; FACCINI *et al.*, 2013).

Já o processo de pirólise lenta se desenvolveu em planta piloto com reator de aço inox com leito fixo em atmosfera inerte (nitrogênio) em escala semi-industrial no Sistema de Volatilização de Materiais Orgânicos (SIVOMO-250), representado na Figura 1B. O sistema contém um medidor de vazão de nitrogênio, um resistor elétrico para aquecimento, quatro termopares para determinar a temperatura interna do reator, um condensador, um medidor de pressão e saída de gases. Nesse processo, foram usadas as condições descritas por Betemps *et al.* (2017), com adaptações, empregando-se: 100 g do CP com 2 mm diâmetro; temperatura de 650°C com tempo de residência de 20 min; taxa de aquecimento de 30°C.min⁻¹ e fluxo de nitrogênio com vazão média de 35 mL.min⁻¹. Os rendimentos de BO e char, em ambos os processos, foram calculados por suas massas em relação à massa total de amostra utilizada, e determinou-se o rendimento de gases pela diferença da massa alimentada e pelo somatório de BO e char, sendo expressos em porcentagem.

Extração e análise da fase orgânica

A fração orgânica foi separada do BO bruto por meio de extração líquido-líquido com três extrações sequenciais de 5 mL de diclorometano (DCM), marca Merck, reunidas ao fim. O extrato obtido foi percolado em colunas com sulfato de sódio anidro a fim de remover possíveis traços de caráter aquoso remanescentes. O volume foi reduzido em evaporador rotatório, sendo a fração orgânica avolumada a 10 mL com DCM. Os extratos foram derivatizados segundo Orata (2012), com modificações, visando obter o detalhamento na comparação dos óleos gerados, em que em uma alíquota de 500 µL se adicionou 40 µL do derivatizante MSTFA, marca Sigma Aldrich. A amostra foi mantida sob temperatura de 80°C por 30 minutos em banho de areia, sendo posteriormente avolumada a 1 mL com DCM.



Fonte: (A) Moraes *et al.* (2012); (B) elaborada pelo autor.

Figura 1 - (A) Esquema do forno de pirólise rápida, com reator de leito fixo de quartzo. (B) Esquema da planta piloto SIVOMO 250.

A análise cromatográfica dos extratos ocorreu em equipamento GC/MS Shimadzu QP2010 Ultra com coluna OV-5MS (30 m; 0,25 μm ; 0,25 mm) e gás de arraste hélio. Foi injetado 1 μL de amostra em modo *splitless*, com temperatura do injetor de 280°C. O processo cromatográfico ocorreu com o seguinte programa de temperatura: partiu de 60°C (10 min), com aquecimento de 5°C. min^{-1} até 200°C (5 min), e 10°C. min^{-1} até 300°C (25 min). O espectrômetro de massas operou em modo *scan* com 43–500 m/z e tempo total de ciclo de 0,3 s. A temperatura da fonte de íons de 200°C e o potencial de elétron de ionização a 70 eV. A interface GC/MS foi mantida a 280°C. Otimizou-se o método utilizando a mistura de padrões de benzofurano, cresóis (2-metilfenol, 3-metilfenol e 4-metilfenol), guaiaacol, fenol, 2-etilfenol, 3-etilfenol, 4-etilfenol, 2-metoxivinilfenol e vanilina, ambos da marca Sigma Aldrich, com a faixa de concentração variando de 50 a 500 mg.L^{-1} . O padrão de 200 mg.L^{-1} foi analisado 11 vezes para determinar a precisão do método por meio do desvio padrão relativo. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados considerando 3 e 10 vezes, respectivamente, o desvio padrão do branco dividido pelo coeficiente angular de cada curva padrão (IUPAC, 1997). O método comportou-se de forma linear com coeficientes de correlação (r^2) superiores a 0,99. Os LD variaram de 0,10 a 2,87 mg.L^{-1} e os LQ de 0,33 a 9,56 mg.L^{-1} . Os valores obtidos para o desvio padrão relativo (< 8,20%) indicam um método preciso para determinar fenóis e benzofurano.

Todos os dados foram tratados pelo *software* GC/MS solution 2.6. A identificação dos compostos ocorreu pela comparação dos espectros de massas das substâncias com a base de dados da biblioteca (NIST/EPA/NIH – Mass Spectral Library) do equipamento e pela coincidência dos tempos de retenção com padrões. Consideraram-se picos com área a partir de 0,1% e similaridade de 80%, condições já utilizadas por outros autores (VALADÃO; DUARTE; SANCHES FILHO, 2019; SANCHES FILHO *et al.*, 2020).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da biomassa

O teor médio encontrado para o percentual de umidade foi de 33,2% (Tabela 1). Quanto mais elevada a umidade, maior o volume de água condensada no BO, aumentando a fração aquosa e provocando redução na eficiência energética do processo, dado o alto calor específico da água (FONSECA *et al.*, 2019). Dessa forma, para realizar os experimentos, a biomassa foi seca em estufa, a fim de tornar possível a desconsideração da umidade.

Quanto ao teor de cinzas, o resultado foi 3,5% (Tabela 1), sendo maior que o descrito para o caroço de pêsego por Rabaçal (2010), de 1,4%. Ferreira *et al.* (2016) descrevem que biomassas agrícolas apresentam valores menores que 4%, estando em acordo com o resultado obtido. Um baixo teor de cinzas é desejável, pois percentagens elevadas ocasionam problemas de formação de clínquer e escórias que interferem no processo de pirólise (FERREIRA *et al.*, 2016). Em contrapartida, o teor de matéria orgânica (Tabela 1) está diretamente relacionado com o rendimento dos produtos. Quanto mais elevado o valor, mais lenta será a queima, necessitando maior tempo de residência para obter conversão completa (NEVES *et al.*, 2011).

A análise termogravimétrica do CP, previamente seco, apresentou dois estágios de perda de massa (Tabela 2). As reduções ocorrem em consequência da decomposição da estrutura da biomassa composta de celulose, hemicelulose e lignina (EICHLER *et al.*, 2015).

A hemicelulose, por ser um material amorfo de baixo peso molecular, pode ser decomposta em temperaturas entre 170 a 360°C. No caso da celulose, que é um polímero com maior estabilidade, demanda uma faixa de temperatura entre 315 e 400°C. Já a lignina possui em sua estrutura aromática diversas ramificações, decompondo-se em uma ampla faixa de temperatura, variando de 250 a

Tabela 1 - Características da biomassa, em base seca, e seus respectivos desvios padrão.

Característica	% (m/m) ± SD
Umidade	33,2 ± 0,8
Cinzas	3,5 ± 0,4
Matéria orgânica	96,5 ± 0,4

SD: desvio padrão.

Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 2 - Estágios de perda de massa do endocarpo lenhoso livre de umidade.

	Ti (°C)	Tf (°C)	Perda de massa (%)
1º estágio	288,15	357,21	44,95
2º estágio	481,42	581,45	42,85

Ti: temperatura inicial. Tf: temperatura final.

Fonte: elaborada pelo autor.

550°C (FREITAS *et al.*, 2017). Ante isso, afirma-se que o primeiro estágio está relacionado à perda de hemicelulose, celulose e lignina, enquanto o segundo intervalo representa a degradação do restante da lignina. Considerando esse resultado, determinou-se que a temperatura máxima empregada nos processos de pirólise seria de 700°C, pois nesse estágio se obtém a termoconversão quase completa da biomassa.

Influência dos processos pirolíticos

Conforme a Tabela 3, verifica-se que na pirólise rápida o maior rendimento é a fração líquida, remetendo-se às reações primárias, as quais ocorrem no substrato celulósico. Essas reações são favorecidas quando a taxa de aquecimento é alta e o tempo de residência é pequeno, maximizando a produção de compostos menores, que, quando condensados, dão origem ao BO e, os não condensáveis, à fração gasosa.

Na pirólise lenta, as ligações químicas do material lignocelulósico são rompidas lentamente sem afetar de maneira significativa a estrutura polimérica, favorecendo reações de rearranjo na superfície sólida. Essas reações secundárias associadas ao maior tempo de residência no reator beneficiam a formação de sólidos, conforme Tabela 3, o qual pode substituir o carvão comercial para aplicação industrial (AÇIKALIN; KARACA, 2017).

Pela análise cromatográfica das frações orgânicas dos BO derivatizados, identificaram-se 59 e 41 compostos na amostra da pirólise rápida e lenta, respectivamente, com áreas superiores a 0,1% e similaridade a partir de 80%. A Tabela 4 apresenta os principais compostos químicos presentes na fração orgânica obtida no processo de pirólise rápida.

Na pirólise rápida, os fenóis são majoritários tanto em área (aproximadamente 60%) como em número (37,3% dos compostos identificados) (Figura 2), estando de acordo com pesquisas realizadas com caroço e polpa de pêssego (ÖZBAY *et al.*, 2008; MIGLIORINI *et al.*, 2013). A presença desses compostos ocorre pelo teor de lignina e celulose presente na biomassa utilizada, pois materiais lenhosos como o CP quando submetidos à termoconversão são degradados em cetonas, álcoois, derivados de furano e pireno, podendo ser convertidos em compostos fenólicos (SOUZA; RÉ-POPPI; RAPOSO JR., 2012).

Tabela 3 - Rendimentos dos produtos (%) com base nas condições estipuladas para os processos de pirólise rápida e lenta e seus respectivos desvios padrão.

Produto	Pirólise rápida	Pirólise lenta
Bio-óleo	43,5 ± 1,5	19,4 ± 0,9
Char	25,1 ± 1,3	52,7 ± 1,6
Gases não condensáveis	31,4 ± 2,8	27,9 ± 1,1

Fonte: elaborada pelo autor.

Tabela 4 - Compostos majoritários identificados na pirólise rápida do endocarpo lenhoso com área superior a 1,0% e similaridade a partir de 80%.

Pico	TR (min)	Área (%)	Composto	Classe
1	19,454	1,29	4-metilfenol	Fenol
2	21,689	1,50	Ácido hexa-2,4-dienóico	Ácido
3	22,629	4,18	2-metoxifenol	Fenol
4	25,611	5,92	2-metoxi-5-metilfenol	Fenol
5	25,683	6,01	1,2-benzenodiol	Fenol
6	27,863	4,11	4-metilcatecol (isômero)	Fenol
7	27,911	2,14	Benzaldeído, 3-metoxi-4-hidroxi (isômero)	Aldeído
8	28,068	2,86	2,6-dimetoxifenol	Fenol
9	28,150	3,05	4-metilcatecol (isômero)	Fenol
10	29,080	1,03	4-alil-2-metoxifenol (isômero)	Fenol
11	29,832	1,28	Dimetilcatecol (isômero)	Fenol
12	29,935	1,05	Dimetilcatecol (isômero)	Fenol
13	30,027	1,00	4-alil-2-metoxifenol (isômero)	Fenol
14	31,347	1,14	2-metoxi-4-(1-propenil) fenol	Fenol
15	31,665	1,74	Benzaldeído, 3-metoxi-4-hidroxi (isômero)	Aldeído
16	32,171	1,44	Ácido benzóico, 4-metoxi-3-hidroximetil éster	Outro ²
17	32,547	3,27	4-alil-2-metoxifenol (isômero)	Fenol
18	33,810	1,28	4-hidroxi-3-metoxiacetofenona(isômero)	Cetona
19	34,328	1,41	Álcool metílico de vanilactila	Álcool
20	38,471	1,50	3-vanilpropanol	Álcool
21	38,971	1,60	4-hidroxi-3-metoxicinamaldeído	Aldeído
22	51,459	1,00	3-hidroxiopropanato de 3-metoxi-4-hidroxibenzila	Outro ²

TR: tempo de retenção, em minuto; Outro: éter, éster, fenol.

Fonte: elaborada pelo autor.

Entre os fenóis encontrados, destacam-se o benzenodiol (6,01% de área), o isômero do 2-metoxi-5-metilfenol (5,92% de área) e o 2-metoxifenol (4,18% de área). Compostos fenólicos substituídos por grupamentos metoxi são originários da decomposição da lignina, por reações de fragmentação, quando os grupos metoxi substituem o grupamento hidroxila tornando-se reativos a 360°C (VALADÃO; DUARTE; SANCHES FILHO, 2019).

Os principais compostos identificados na fração orgânica do BO obtido no processo pirolítico com reator de aço-inox podem ser verificados na Tabela 5.

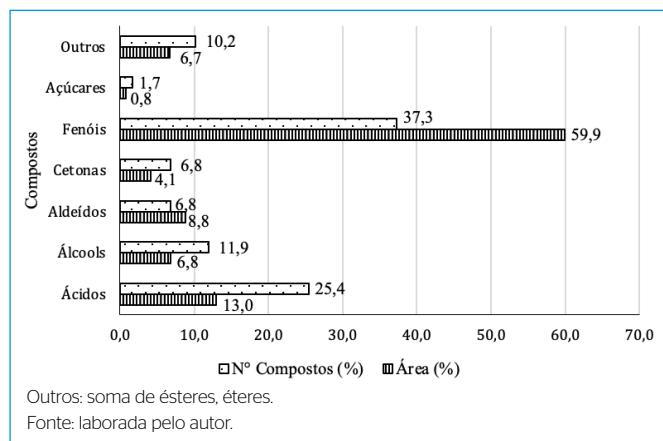


Figura 2 - Classes químicas e número de compostos, com área acima de 0,1%, presentes na fração orgânica do bio-óleo da pirólise rápida.

Tabela 5 - Compostos majoritários identificados na fração orgânica do bio-óleo da pirólise lenta, com área superior a 1,0% e similaridade a partir de 80%.

Pico	TR (min)	Área (%)	Compostos	Classe
1	6,779	1,48	Etan-1,2-diol	Álcool
2	15,488	6,52	Fenol	Fenol
3	18,886	4,00	2-metilfenol	Fenol
4	19,338	6,61	4-metilfenol	Fenol
5	19,709	5,75	3-metilfenol	Fenol
6	21,941	1,40	2,3-dimetilfenol (isômero)	Fenol
7	22,430	5,08	2,3-dimetilfenol (isômero)	Fenol
8	23,130	2,01	Ácido hexeno-2-diólico	Ácido
9	23,379	1,40	Etilfenol (isômero)	Fenol
10	24,164	2,43	Etilfenol (isômero)	Fenol
11	24,628	1,83	Naftaleno, 1-metil (isômero)	HPAs ²
12	25,170	1,88	Naftaleno, 1-metil (isômero)	HPAs ²
13	25,559	5,33	Benzeno-1,2-diol (isômero)	Fenol
14	26,253	1,00	5,6-Dimetoxi-3-metil-2,3-dihidro-1H-inden-1-one	Cetona
15	27,488	4,50	Hidroquinona	Fenol
16	28,034	2,66	Benzeno-1,2-diol (isômero)	Fenol
17	29,232	3,78	Bifenileno	HPAs ²
18	31,053	1,00	Dibenzofurano	Benzofurano
19	31,721	3,73	2-naftol (isômero)	Fenol
20	32,310	2,71	2-naftol (isômero)	Fenol
21	37,491	3,70	Fenantreno	HPAs
22	37,715	1,04	Antraceno	HPAs
23	46,226	1,72	Pireno (isômero)	HPAs

TR: tempo de retenção; HPA: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.
Fonte: elaborada pelo autor.

Enfatiza-se que a fração orgânica obtida na pirólise lenta também apresentou os fenóis como a classe química majoritária. Porém, pela etapa de derivatização com MSTFA, é possível destacar que neste caso ocorre uma redução dos metoxifenóis sendo os alquilfenóis os compostos predominantes, constituindo 30,7% (Tabela 5), destes 50% são representados pelos cresóis. De forma geral, observam-se compostos com núcleo aromático com menor número de substituintes. Além disso, conforme a Figura 3, é possível verificar um enriquecimento de benzofuranos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA).

Na conversão do CP, ocorrem interações na fase volátil, particularmente durante a pirólise simultânea de lignina e celulose. Essas interações reduzem a produção de compostos derivados da celulose, beneficiando a formação de catecóis pela lignina à custa dos cresóis (HOSOYA; KAWAMOTO; SAKA, 2009), é possível verificar que os catecóis somam 12,4% dos compostos majoritários da Tabela 5.

Uma alta taxa de aquecimento, como o caso da pirólise rápida, favorece a formação de compostos voláteis, enquanto uma taxa de aquecimento baixa (pirólise lenta) promove a geração de char, estando em acordo com os rendimentos apresentados anteriormente na Tabela 3 (GOYAL; SEAL; SAXENA, 2008).

A velocidade de formação dos compostos aromáticos, como no caso dos benzenos, e a combinação desses anéis estão diretamente relacionadas às reações que favorecem o rendimento do char. As reações de recombinação são responsáveis pela geração de HPA, as quais acontecem especialmente quando o tempo de residência dos compostos voláteis no reator é longo (BAUMLIN *et al.*, 2005; WEI *et al.*, 2006). Temperaturas superiores a 550°C levariam à produção de hidrocarbonetos aromáticos, essa faixa de temperatura é favorável a reações sucessivas de aromatização, tais como quebra de moléculas leves, oligomerização, ciclização, transferência de hidrogênio ou hidreto e aromatização (VAN DE VELDEN *et al.*, 2010; COLLARD *et al.*, 2012).

Segundo Lapierre, Pollet e Rolando (1995) e Wang *et al.* (2009), a quebra da lignina promove a reorganização dos grupos obtidos, levando à formação de compostos oxigenados. Observam-se em ambas as fases líquidas estudadas que há predominância de compostos oxigenados. Quando comparado ao petróleo, o BO possui baixa qualidade (pela presença de coque, característica de corrosividade), baixo escoamento a frio e baixo poder calorífico. Dessa forma,

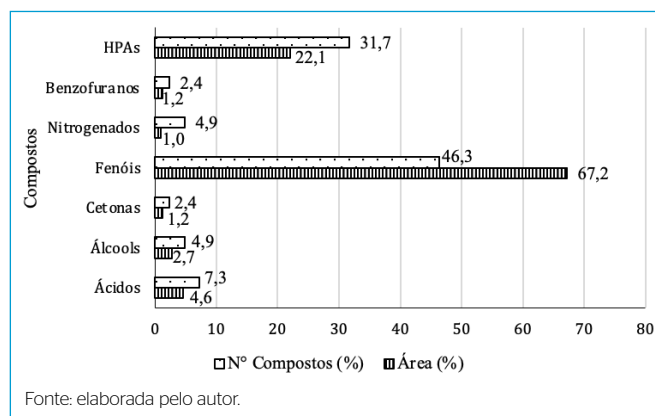


Figura 3 - Classes químicas e número de compostos, com área a partir de 0,1%, presentes na fração orgânica do bio-óleo da pirólise lenta.

é necessário elevar a razão hidrogênio/carbono, para que se possa utilizá-lo sem tratamento (ÖZSIN; PÜTÜN, 2017). Porém o BO possui aplicações diretas em caldeiras, motores e turbinas para gerar energia e como matéria-prima para produzir substância química.

As classes de ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas e fenóis também foram encontradas em outros estudos de pirólise rápida e carbonização com caroço de pêssego (MORAES *et al.*, 2012; VALADÃO; DUARTE; SANCHES FILHO, 2019). Esses são prováveis dado o produto de decomposição da hemicelulose que compõe o CP. Os compostos identificados derivados da despolimerização e da fragmentação de celulose, hemicelulose e lignina possuem interesse para as indústrias de fármacos, polímeros, surfactantes, pigmentos e resinas (LU *et al.*, 2011; MIGLIORINI *et al.*, 2013).

CONCLUSÕES

O estudo possibilitou avaliar a influência dos processos de pirólise sobre os rendimentos e a constituição dos BO obtidos pelo CP, comprovando que a pirólise lenta favorece a produção de char, enquanto a pirólise rápida favorece a produção de BO. Além disso, por meio do GC/MS, detectaram-se nas fases orgânicas dos BO das pirólises rápida e lenta um total de 59 e 41 compostos,

respectivamente. Em ambos processos, os fenóis são majoritários; na pirólise rápida representaram 59,9% em área do BO com predominância de metoxifenol, enquanto na pirólise lenta representaram 67,2% em área do BO com predominância de núcleos de alquilfenóis, acompanhados de HPA.

As análises permitem concluir que os processos de pirólise lenta e rápida do CP como biomassa possuem potencial para obter compostos químicos de interesse econômico, como fenóis, cetonas, ácidos e álcoois, os quais podem ser utilizados como matérias-primas para diferentes processos industriais, além de se apresentarem como alternativa para reduzir os problemas ambientais ocasionados pelo descarte inadequado do resíduo agroindustrial.

CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

Valadão, L. S.: Conceituação, Investigação, Metodologia, Visualização, Escrita — Primeira Redação, Escrita — Revisão e Edição. Duarte, C. S.: Investigação, Metodologia, Escrita — Revisão e Edição. Andrade, G. O.: Investigação, Metodologia, Escrita — Revisão e Edição. Santos, D. G.: Metodologia, Supervisão, Validação, Visualização, Escrita - Revisão e Edição. Sanches Filho, P. J.: Administração do Projeto, Recursos, Supervisão, Validação, Visualização, Escrita — Revisão e Edição.

REFERÊNCIAS

- AÇIKALIN, K.; KARACA, F. Fixed-bed pyrolysis of walnut shell: Parameter effects on yields and characterization of products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 125, p. 234-242, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.03.018>
- ASTM INTERNATIONAL. *Standard test method for ash in biomass*. E1751-01. West Conshohocken: ASTM International, 2015.
- ASTM INTERNATIONAL. *Standard test method for moisture in the analysis sample of coal and coke*. ASTM D3173-87. West Conshohocken: ASTM International, 1996. p. 3.
- BAUMLIN, S.; BROUST, F.; FERRER, M.; MEUNIER, N.; MARTY, E.; LÉDÉ, J. The continuous self stirred tank reactor: measurement of the cracking kinetics of biomass pyrolysis vapours. *Chemical Engineering Science*, v. 60, n. 1, p. 41-55, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.07.057>
- BETEMPS, G.R.; SILVEIRA, L.A.; SAMPAIO, D.M.; BISPO, M.D.; KRAUSE, L.C.; CARAMÃO, E.B.; SANCHES FILHO, P.J.; CUNHA, M.E. Chromatographic characterization of bio-oil generated from rapid pyrolysis of rice husk in stainless steel reactor. *Microchemical Journal*, v. 134, p. 218-223, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.06.007>
- COLLARD, F.X.; BLIN, J.; BENZAKHRIA, A.; VALETTE, J. Influence of impregnated metal on the pyrolysis conversion of biomass constituents. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 95, p. 213-226, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.02.009>
- EICHLER, P.; SANTOS, F.; TOLEDO, M.; ZERBIN, P.; SCHMITZ, G.; ALVES, C.; RIES, L.; GOMES, F. Biomethanol production via gasification of lignocellulosic biomass. *Química Nova*, v. 38, n. 6, p. 828-835, 2015. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150088>
- FACCINI, C.S.; VECCHIA, I.D.; RIBEIRO, D.; ZINI, C.A.; CARAMÃO, E.B. Comprehensive two-dimensional GC with TOF-MS detection: Study of pyrolytic bio-oil of kraft mill residues. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 24, n. 7, p. 1085-1098, 2013. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130143>
- FAN, X.; ZHU, J.L.; ZHENG, A.L.; WEI, X.Y.; ZHAO, Y.P.; CAO, J.P.; ZHAO, W.; LU, Y.; CHEN, L.; YOU, C.Y. Rapid characterization of heteroatomic molecules in a bio-oil from pyrolysis of rice husk using atmospheric solids analysis probe mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 115, p. 16-23, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.06.012>
- FERNANDES, I.J.; SANTOS, E.C.A.; OLIVEIRA, R.; REIS, J.M.; CALHEIRO, D.; MORAES, C.A.M.; MODOLO, R.C.E. Caracterização do resíduo industrial casca de arroz com vistas a sua utilização como biomassa. In: FÓRUM INTERNACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 6, 2015, São José dos Campos. Anais eletrônicos [...]. São José dos Campos, 2015. Disponível em: <http://www.institutoventuri.org.br/ojs/index.php/firs/article/view/616>. Acesso em: 20 jan. 2019.
- FERREIRA, J.C.; STÄHELIN, T.S.F.; VALIN, M.; BRAND, M.A.; MUÑIZ, G.I.B. Qualificação da biomassa em povoamentos florestais de *Pinus taeda*. *Floresta*, v. 46, n. 2, p. 269-276, 2016. <https://doi.org/10.5380/rfv46i2.41208>
- FONSECA, F.G.; FUNKE, A.; NIEBEL, A.; SOARES A.P.D.; DAHMEN, N. Moisture content as a design and operational parameter for fast pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 139, p. 73-86, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.01.012>
- FREITAS, F.P.; CARVALHO, A.M.M.L.; CARNEIRO, A.C.O.; GOUVÊA, A.F.G.; CARVALHO, A.G.; PEREIRA, M.P.C.F. Decomposição térmica de resíduos lignocelulósicos visando seu aproveitamento para fins energéticos. *Ciência da Madeira*, v. 8, n. 1, p. 29-35, 2017. <https://doi.org/10.12953/2177-6830/rcm.v8n1p29-35>

- GOYAL, H.B.; SEAL, D.; SAXENA, R.C. Bio-fuels from thermo chemical conversion of renewable resources: a review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 12, n. 2, p. 504-517, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.07.014>
- HOSOYA, T.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. Solid/liquid- and vapor-phase interactions between cellulose- and lignin-derived pyrolysis products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 85, n. 1-2, p. 237-246, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.028>
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). *Produção Agrícola Municipal - PAM*. IBGE, 2018. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9117-producao-agricola-municipal-culturas-temporarias-e-permanentes.html?edicao=22566&t=downloads>. Acesso em: ago. 2019.
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). *Chemistry compendium of chemical terminology*. IUPAC, 1997.
- KLEMETSURD, B.; KLINGER, J.; ZIV, E.B.; SHONNARD, D. A kinetic study of the fast micro-pyrolysis of hybrid poplar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 128, p. 353-362, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.09.014>
- LAPIERRE, C.; POLLET, B.; ROLANDO, C. New insights into the molecular architecture of hardwood lignins by chemical degradative methods. *Research on Chemical Intermediates*, v. 21, p. 397-412, 1995. <https://doi.org/10.1007/BF03052266>
- LAZZARI, E.; POLIDORO, A.S.; ONOREVOLI, B.; SCHENA, T.; SILVA, A.N.; SCAPIN, E.; JACQUES, R.A.; CARAMÃO, E.B. Production of rice husk bio-oil and comprehensive characterization (qualitative and quantitative) by HPLC/PDA and GC × GC/qMS. *Renewable Energy*, v. 135, p. 554-565, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.12.053>
- LEME, G.R.; FERNANDES, D.M.; LOPES, C.L. Utilização da pirólise para o tratamento de resíduos no Brasil. In: FÓRUM INTERNACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 8., 2017, Curitiba. *Anais [..]*. 2017. Disponível em: <http://www.institutoventuri.org.br/ojs/index.php/firs/article/view/225>. Acesso em: 20 jun. 2018.
- LU, Q.; DONG, C.-Q.; ZHANG, X.-M.; TIAN, H.; YANG, Y.; ZHU, X. Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl₂ to produce furfural: Analytical Py-GC/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 90, n. 2, p. 204-212, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.12.007>
- MELO, C.A.; JANUZZI, G.M.; BAJAY, S.V. Nonconventional renewable energy governance in Brazil: Lessons to learn from the German experience. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 61, p. 222-234, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.054>
- MIGLIORINI, M.V. *Aplicação de cromatografia gasosa bidimensional abrangente e espectrometria de massas por tempo de voo no estudo dos bio-óleos obtidos pela pirólise da palha de cana-de-açúcar e do caroço de pêssego*. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
- MIGLIORINI, M.V.; MORAES, S.A.M.; MACHADO, M.E.; CARAMÃO, E.B. Caracterização de fenóis no bio-óleo da pirólise de caroço de pêssego por GC/MS e GC×GC/TOFMS. *Journal of Chromatographic Science*, v. 5, n. 1, p. 47-65, 2013. <https://doi.org/10.4322/sc.2013.006>
- MORAES, M.S.A.; MIGLIORINI, M.V.; DAMASCENO, F.C.; GEORGES, F.; ALMEIDA, S.; ZINI, C.A.; JACQUES, R.A.; CARAMÃO, E.B. Qualitative analysis of bio oils of agricultural residues obtained through pyrolysis using comprehensive two dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detector. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 98, p. 51-64, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.05.007>
- MOTA, F.A.S.; VIEGAS, R.A.; LIMA, A.A.S.; SANTOS, F.F.P.; CASELLI, F.T.R. Pirólise da biomassa lignocelulósica: uma revisão. *Revista Geintec*, v. 5, n. 4, p. 2511-2525, 2015. <https://doi.org/10.47059/geintecmagazinev5i4.574>
- NEVES, T.A.; PROTÁSIO, T.P.; COUTO, A.M.; TRUGILHO, P.F.; SILVA, V.O.; VIEIRA, C.M.M. Avaliação de clones de *Eucalyptus* em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal. *Pesquisa Floresta Brasileira*, v. 31, n. 68, p. 319-330, 2011. <https://doi.org/10.4336/2011.pfb.31.68.319>
- ORATA, F. *Advanced gas chromatography: progress in agricultural, biomedical and industrial applications*. Intechopen, 2012. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/advanced-gas-chromatography-progress-in-agricultural-biomedical-and-industrial-applications/derivatization-reactions-and-reagents-for-gas-chromatography-analysis>. Acesso em: mar. 2019.
- ÖZBAY, N.; APAYDIN-VAROL, E.; UZUN, B.B.; PÜTÜN, A.E. Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis. *Energy*, v. 33, n. 8, p. 1233-1240, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.04.006>
- ÖZSIN, G.; PÜTÜN, E.A. Insights into pyrolysis and co-pyrolysis of biomass and polystyrene: Thermochemical behaviors, kinetics and evolved gas analysis. *Energy Conversion and Management*, v. 149, p. 675-685, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.07.059>
- PELENTIR, N. *Caracterização química da farinha microencapsulada de sementes de pêssego (Prunus persica)*. 81f. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- RABAÇAL, M. *Influência das características do combustível no desempenho energético e ambiental de caldeiras domésticas*. 94f. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Instituto Superior Técnico de Lisboa, Lisboa, 2010.
- SANCHES FILHO, P.J.; SILVEIRA, L.A.; BETEMPS, G.R.; MONTENEGRO, G.O.; SAMPAIO, D.M.; CARAMÃO, E.B. Application of the SARA method for determination of hydrocarbons by GC/qMS in bio-oil obtained by fast pyrolysis of rice husk. *Microchemical Journal*, v. 135, p. 226-238, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.08.015>
- SANCHES FILHO, P.J.; SILVEIRA, L.A.; BETEMPS, G.R.; OLIVEIRA, P.K.; SAMPAIO, D.M.; DE LOS SANTOS, D.G. Use of lyophilization as analytical strategy for chromatographic characterization of aqueous phase of bio-oil produced by rice husk pyrolysis. *Microchemical Journal*, v. 152, 104457, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.10.4457>
- SOUZA, J.B.; RÉ-POPPI, N.; RAPOSO JR., J.L. Characterization of pyrolygneous acid used in agriculture by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 23, n. 4, p. 610-617, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012000400005>
- VALADÃO, L.S.; DUARTE, C.S.; SANCHES FILHO, P.J. Chromatographic characterization of pyrolygneous liquid obtained from carbonization of peach stone. *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, v. 10, n. 3, p. 207-218, 2019. <https://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2019.003.0018>
- VAN DE VELDEN, M.; BAEYENS, J.; BREMS, A.; JANSSENS, B.; DEWIL, R. Fundamentals kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renew Energy*, v. 35, n. 1, p. 232-242, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.04.019>

VIEIRA, G.E.G. *Fontes alternativas de energia: processo aperfeiçoado de conversão térmica*. 130f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

WANG, S.; WANG, K.; LIU, Q.; GU, Y.; LUO, Z.; CEN, K.; FRANSSON, T. Comparison of the pyrolysis behavior of lignins from different tree species. *Biotechnology Advances*, v. 27, n. 5, p. 562-567, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2009.04.010>

WEI, L.; XU, S.; ZHANG, L.; ZHANG, H.; LIU, C.; ZHU, H.; LIU, S. Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor. *Fuel Processing Technology*, v. 87, n. 10, p. 863-871, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.06.002>

ZHANG, X.; LEI, H.; CHEN, S.; WU, J. Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: a critical review. *Green Chemistry*, v. 18, n. 15, p. 4145-4169, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6GC00911E>

