

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MATO GROSSO DO SUL
CURSO DE QUIMICA INDUSTRIAL
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE DOURADOS
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

RAFAEL DA SILVA SOUZA

AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE BIO-ÓLEOS
PRODUZIDOS EMPREGANDO RESÍDUOS DE ACEROLA

DOURADOS
2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MATO GROSSO DO SUL
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE DOURADOS
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

RAFAEL DA SILVA SOUZA

**AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE BIO-ÓLEOS
PRODUZIDOS EMPREGANDO RESÍDUOS DE ACEROLA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Química Industrial da Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul, como requisito para a obtenção do título de graduada em Química Industrial, sob orientação da Prof^a Dr^a Claudia Andréa Lima Cardoso.

DOURADOS
2015

BANCA EXAMINADORA

- 1. Prof^a Dr^a Claudia Andréa Lima Cardoso (orientadora) QUÍMICA/UEMS**
- 2. Prof^o Dr^o Jonas da Silva Mota QUÍMICA/UEMS**
- 3. Prof^a Dr^a Silvia Cristina Heredia Vieira QUÍMICA/UEMS**

Dourados, 13 de maio de 2015

**“Se um homem não descobriu
algo pelo que morreria, não está
pronto para viver”**

Martin Luther King

AGRADECIMENTOS

Acredito que todos nessa vida possuímos um objetivo em comum. Viemos para somar, viemos para contribuir, uns com os outros. E eu realmente acho que é triste e desanimador ver alguém desistindo do seu sonho, objetivo ou meta. Por menor ou mais simples que seja. Na vida você vê muitas pessoas cheias de vontade no início, fazem planos, se empolgam, mas logo, elas vão perdendo a força. E não é força muscular, estou dizendo de força psicológica. Na vida sempre aparecerão obstáculos e dificuldades que tentarão te jogar no chão, que farão com que você duvide de si. Dificuldades que te irão por a prova se você é digno de seguir a sua jornada. Nesses momentos, sabemos que temos pilares que, por mais abalado que você esteja, sempre estarão ali para te sustentar e te reconfortar, entrega-lhe a motivação para retirar do fundo da nossa alma a força para seguir em frente.

Agradeço a Deus e a minha família, esposa, filho, pais e irmã por me guiarem durante minha graduação. Agradeço a minha esposa Karina e ao meu filho Gabriel, por terem se mantido fortes, suportando todo momento da minha ausência, por terem acreditado em mim e por terem se tornado a minha motivação para a conclusão do meu bacharelado. Agradeço aos meus pais, Valdir e Rosilda, pela oportunidade e pelo apoio financeiro que me foi concedido.

Agradeço a Profa. Dra. Claudia Andrea Lima Cardoso, por me orientar durante a minha graduação, proporcionando boa parte do conhecimento que adquiri.

Agradeço aos meus colegas de turma, por terem me ajudado quanto as dificuldades nas disciplinas e pelos momentos de lazer que passamos juntos.

Agradeço aos demais professores e coordenadores, que agregaram na minha formação acadêmica.

Enfim, a todos, muito obrigado.

RESUMO

Atualmente, a pirólise tem sido uma das técnicas investigativas para determinar a viabilidade do uso dos subprodutos agrícolas ou industriais. Entre os produtos de pirólise obtidos, destaca-se o bio-óleo. O bio-óleo é uma mistura de compostos orgânicos de cor marrom, altamente oxigenados. Ele pode ser usado como combustível e também para a produção de produtos químicos de elevado valor, mas para estas aplicações é necessário que o mesmo seja caracterizado. A caracterização química completa de bio-óleo é difícil por ser uma mistura complexa que contém uma grande variedade de compostos de diferentes classes químicas, tais como ácidos carboxílicos, ésteres, álcoois, aldeídos, cetonas, fenóis, alcenos, furanos, açúcares, aromáticos. O objetivo deste estudo foi avaliar a semente de acerola como biomassa para produção de bio-óleo e determinar a sua composição utilizando cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM). Quarenta compostos foram identificados na fração orgânica (FO) do bio-óleo obtido das sementes de acerola à 550°C e quarenta e oito compostos foram identificados na FO do bio-óleo à 650°C. Em termos de área relativa 92% da FO do bio-óleo de 550°C e 87% da FO do bio-óleo de 650°C foram caracterizados. Entre as classes de compostos caracterizados nos bio-óleos, encontram-se majoritariamente ácidos e fenóis. Os compostos identificados por CG-EM majoritariamente foram ácido 9-octadecenoico, ácido palmítico, ácido linoleico, fenol e *p*-cresol. Estes compostos podem ser utilizados nas indústrias como matéria prima de aditivos de sabões e sabonetes, desinfetantes, resinas, combustíveis, entre outras aplicações de alto valor agregado.

Palavras-chave: Biomassa, Caracterização, Pirólise

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Equação para cálculo do índice de retenção 17
- Figura 2 - Média dos rendimentos do produto líquido (bio-óleo), produto sólido e gasoso obtidos dos experimentos de pirólise das sementes de acerola nas temperaturas finais de 550°C e 650°C 19
- Figura 3 - Média dos rendimentos das frações orgânica e aquosa obtidas do bio-óleo bruto das sementes de acerola 20
- Figura 4 - Cromatograma do padrão de alcanos lineares analisado por CG-EM 22
- Figura 5 - Cromatograma de CG-EM do bio-óleo da semente de acerola cuja amostra foi obtida por pirólise a temperatura de 550°C. Legenda, 1 – fenol, 2 – *p*-cresol, 3 – ácido palmítico, 4 – ácido 9-octadecenoico e 5 – ácido linoleico 24
- Figura 6 - Cromatograma de CG-EM do bio-óleo da semente de acerola cuja amostra foi obtida por pirólise a temperatura de 650°C. Legenda, 1 – fenol, 2 – *p*-cresol, 3 – ácido palmítico, 4 – ácido 9-octadecenoico e 5 – ácido linoleico 24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Parâmetros utilizados para a pirólise das biomassas.	15
Tabela 2 -	Tempos de retenção dos alcanos lineares analisados por CG-EM.	21
Tabela 3 -	Compostos identificados por CG-EM das amostras de bio-óleo (fração orgânica) da semente de acerola obtidos por pirolise nas temperaturas de 550°C e 650°C.	22
Tabela 4 -	Área percentual relativa dos compostos majoritários dos bio-óleos de sementes de acerola	25

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

CESTEB	Companhia de tecnologia e saneamento ambiental
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
DTG	Termogravimetria derivada
ELL	Extração líquido-líquido
FA	Fração aquosa
FO	Fração orgânica
IBGE	Instituto brasileiro de geografia e estatística
LI	Acido linoleico
NIST	National Institute of Standard and Technology
OL	Acido oleico
TGA	Análise termogravimétrica
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

SUMÁRIO

1. Introdução	10
2. Objetivo	13
3. Metodologia	14
3.1. Materiais	14
3.2. Obtenção da biomassa das sementes de acerola	14
3.3. Identificação e caracterização da biomassa	14
3.4. Processo de pirólise	14
3.5. Preparo de amostra para análise por cromatografia gasosa	16
3.6. Identificação e caracterização do bio-óleo gerado no processo de pirólise	16
3.7. Cromatografia gasosa acoplada à espectrômetro de massas	16
4. Resultados e discussão	18
4.1. Análise por TGA da biomassa de sementes de acerola	18
4.2. Rendimentos dos produtos gerados na pirólise	19
4.3. Análise por cromatografia gasosa	21
5. Conclusão	26
6. Referências	27

1. INTRODUÇÃO

Resíduos industriais são um desafio no que diz respeito a minimização de danos ambientais causados pela sua disposição no meio ambiente. A utilização desses resíduos para a geração de produtos de maior valor agregado é uma opção extremamente interessante tanto no âmbito financeiro quanto ambiental.

Uma das opções para a transformação de resíduos industriais é a pirólise, que pode ser definida como a degradação térmica de qualquer material orgânico na ausência parcial ou total de agente oxidante. A pirólise rápida teve um novo impulso nas últimas décadas e visa um maior rendimento em bio-óleo, que pode ser obtido através do correto ajuste de taxa de aquecimento, temperatura do reator, tempo de aquecimento das partículas de biomassa, pressão de operação, dentre outras (FACCINI et al., 2012).

Bio-óleos são uma mistura de compostos orgânicos complexa que contém uma grande variedade de compostos de diferentes classes químicas, tais como ácidos carboxílicos, ésteres, álcoois, aldeídos, cetonas, fenóis, alcenos, furanos, açúcares, compostos aromáticos. São de coloração marrom escuro, altamente oxigenados (DA CUNHA, 2013).

O uso do bio-óleo é variado, podendo ser utilizado como combustível líquido ou fonte de produtos químicos refinados. Além disso, várias aplicações podem ser citadas para produtos provenientes de pirólise de materiais lignocelulósicos, dentre elas, o emprego do furfural como solvente na refinação petroquímica para extração de dienos a partir de mistura de outros hidrocarbonetos; o uso de acetonas e fenóis para produção de resinas; do eugenol (considerado antisséptico natural) como expectorante, antisséptico, analgésico, componente de medicamentos contra asma e bronquite, dentre outros. Outro exemplo é a produção de compostos utilizados como aditivos e aromas em alimentos, como o alil-siringol, o siringaldeído e o siringol. Alguns estudos têm dispensado atenção especial ao desenvolvimento de derivados fenólicos existentes no bio-óleo derivados da despolimerização da lignina, para substituição de fenol petroquímico durante a formulação de resinas do tipo fenol-formaldeído. Essas resinas são utilizadas como ligantes em variados tipos de madeira compensada e são também um material básico nas indústrias de abrasivos e adesivos. A substituição de 50% (em massa) de fenol é viável sem que ocorra alteração ou interferência no desempenho da resina (FACCINI et al., 2012).

Tendo em vista a grande variedade de biomassas passíveis de emprego no processo de pirólise, bem como a alta complexidade dos bio-óleos no que tange ao grande número de componentes e diversidade de classes químicas, coloca-se um desafio analítico para caracterização dos diferentes líquidos pirolíticos, bem como para sua diferenciação (MORAES et al., 2012).

Outra preocupação associada ao interesse crescente na produção do líquido pirolítico é a possível formação de compostos tóxicos durante o processo, em especial quando resíduos industriais são utilizados (FACCINI et al., 2012). Neste sentido, o estudo detalhado dos bio-óleos provenientes de biomassas tem sido impulsionado, porém somente uma porção mais leve do bio-óleo pode ser analisada por cromatografia gasosa (CG), mesmo usando colunas robustas e programas de alta-temperatura (GERDES et al., 2002).

O tipo de biomassa a ser utilizado no processo é outro aspecto relevante no que tange às variações que serão obtidas na composição qualitativa e quantitativa do bio-óleo obtido. Na literatura existem dezenas de trabalhos os quais utilizam variados tipos de biomassa como, por exemplo, caroço de cereja (DUMAN et al., 2011), resíduos de uva (DEMIRAL e AYAN, 2011; XU et al., 2009), algas (YANIK et al., 2012; THANGALAZHY-GOPAKUMAR et al., 2012), caroço de pêssago (MORAES et al., 2012), casca de arroz (MORAES et al., 2012), casca de palma (ABNISA et al., 2011), resíduos de processamento de peixes (JAYASINGHE e HAWBOLDT, 2012), serragens de madeira de folhosas (ROCCA et al., 1999; MOURANT et al., 2013) e de coníferas (CHAKAR e RAGAUSKAS 2004; GARCIA-PÉREZ et al., 2007; LIAW et al., 2012), entre outras biomassas, ficando evidente a predisposição para o uso de resíduos Industriais.

No caso dos resíduos agrícolas, estes normalmente apresentam menores quantidades de lignina e maiores de hemicelulose e cinzas/metais alcalinos em comparação com a biomassa lenhosa, o que resulta em maiores razões molares de oxigênio/carbono e maior formação de gás e água durante a pirólise. Desta forma, bio-óleos derivados de resíduos agrícolas terão um poder calorífico menor, quando comparados à biomassa de origem lenhosa (BUTLER et al., 2011; OASMAA et al., 2010).

A pirólise de variados tipos de biomassa pode levar à geração de produtos de diferentes valores agregados. O objetivo da implantação das biorrefinarias seria o refino eficiente desses bio-óleos. As biorrefinarias são consideradas complexos para produção integrada de energia e de insumos químicos de grande demanda e valor agregado, obtendo produtos a custos competitivos (FOELKEL 2007; FACCINI et al., 2012).

A biomassa escolhida para este estudo é derivada de uma planta da família das Malpighiaceae, originária da América tropical. É conhecida como cereja das Antilhas, ou popularmente acerola.

A acerola industrializada pode ser consumida sob forma de compotas, geléias, utilizada no enriquecimento de sucos e de alimentos dietéticos, na forma de alimentos nutracêuticos, como comprimidos ou cápsulas, empregados como suplemento alimentar, chás, bebidas para esportistas, barras nutritivas e iogurtes (CARPENTIERI-PÍPOLO et al., 2002). Pode ser consumida também na forma de suco integral ou concentrado, licor, soft drink, bombons, goma de mascar, néctares, purê, sorvetes, cobertura de biscoitos, refrigerantes, etc. No entanto, as formas mais comuns de comercialização da acerola são o fruto in natura, a polpa congelada e o suco engarrafado (CARVALHO e FREITAS et al., 2006; YAMASHITA et al., 2003).

A acerola é cultivada comercialmente, no Brasil, desde meados dos anos 80, principalmente no Nordeste, com destaque para os Estados de Pernambuco, Paraíba, Bahia e Ceará. Outros Estados, como Pará, São Paulo e Minas Gerais, situados nas regiões Norte e Sudeste, também vêm se destacando na produção de acerola. A maior parte da produção brasileira de acerola é absorvida pelas indústrias de processamento e exportada para diversos países da Europa, Japão, Estados Unidos e Antilhas, na forma de polpa ou frutos congelados e suco integral (RITZINGER, 2011). Estima-se que, em 2003, tenham sido processadas 10 mil toneladas de frutos de acerola pelas indústrias baianas, dentre as quais a Utiara, Brasfrut, Companhia de Cítricos do Brasil- Cajuba (CCB-Cajuba) e outras de menor porte. Atualmente, o aumento da demanda do produto nos mercados interno e externo vem estimulando a formação de novos plantios, havendo condições para um crescimento sustentável, considerando que os produtores mostram-se mais informados, conscientes e capacitados para a condução dos cultivos em bases comerciais. A expansão da área cultivada com acerola é devido principalmente às suas qualidades nutricionais, facilidades de cultivo e ótima adaptação edafoclimática (IBGE, 2010).

Os resíduos do processamento da acerola representam 40% do volume de produção. Estes resíduos são, geralmente, desprezados quando poderiam ser utilizados como fontes alternativas. A semente de acerola foi a biomassa escolhida como matéria bruta para originar o bio-óleo caracterizado nesse estudo.

2. OBJETIVOS

Analisar, qualitativamente e semi-quantitativamente, por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas os compostos presentes na fração orgânica de bio-óleos, obtidos por pirólise de sementes de acerola.

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais

Padrões: mistura de padrões de hidrocarbonetos lineares C₆-C₃₀ (Merck®, Darmstadt, Alemanha). Os gases utilizados foram, na pirólise, nitrogênio com pureza de 99,99%, nas análises cromatográficas, nitrogênio e hélio, com pureza superior a 99,999%. Os gases foram adquiridos da Linde Gases (Canoas, RS, Brasil).

3.2 Obtenção da biomassa de sementes de acerola

Como biomassa utilizaram-se as sementes de acerola obtidas através do processamento das frutas. A biomassa foi seca em estufa de secagem, para redução do teor de água do bio-óleo, à temperatura de 100°C, por 2 horas, até massa constante. Padronizou-se a amostra com granulometria menor que 1mm, a qual foi alcançada pela trituração da biomassa e posterior passagem por peneira. O material assim preparado foi pirolisado em reator de quartzo.

3.3 Identificação e Caracterização das biomassas

Anteriormente ao processo de pirólise, a amostra obtida de sementes de acerola foi submetida à análise termogravimétrica (TGA), a qual foi realizada na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

A análise de TGA foi realizada em equipamento TGA 5000IR, sob atmosfera inerte, utilizando nitrogênio ultra puro, com vazão de 25 mL/min. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C /min, iniciando na temperatura de 50°C até temperatura de 1000°C.

3.4 Processo de pirólise

Cerca de 5 g da amostra de semente de acerola foi pirolisada em reator de quartzo com forno de leito fixo, utilizando alimentação em batelada. Em todos os experimentos de pirólise, as condições estabelecidas foram taxa de aquecimento de 100°C/min, nitrogênio como gás de arraste, com vazão 1mL/min, granulometria das amostras <1mm e o tempo de isoterma nas temperaturas estipuladas foi de 10 min, controlado pelo término da saída de gases.

O parâmetro modificado no processo foi apenas a temperatura final de pirólise. Foram utilizadas as temperaturas de 550°C e 650°C. O processo pirolítico foi desenvolvido no laboratório E-202 do Instituto de Química/UFRGS, em escala de bancada. A tabela 1 descreve os parâmetros utilizados nos experimentos. A pirólise foi realizada em triplicata para cada temperatura testada.

Tabela 1- Parâmetros utilizados para a pirólise das biomassas.

Amostras	Semente de Acerola
Granulometria	<1mm
Massa	5,0 g
Taxa de aquecimento	100°C/min
Fluxo de N ₂	1 mL/min
Temperatura final (°C)	550°C, 650°C
Tempo de isoterma (°C)	10min

Devido as altas temperaturas utilizadas no experimento, o reator de quartzo utilizado é modelo tubular, com 40 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento com controlador de temperatura N-480Novus, termopar tipo K relé do estado sólido, potência 1,7 kW, voltagem 220 V, sendo a temperatura máxima atingida de 1050°C.

Na saída do reator utilizou-se condensador de vidro para resfriamento e condensação dos produtos formados. A água que passava pelo condensador foi resfriada com gelo, com temperatura apresentando-se abaixo de 10°C.

Antes do início da pirólise deixou-se aproximadamente 5 min de fluxo de nitrogênio passando pelo reator já montado, para obtenção de atmosfera inerte. Iniciou-se o processo de pirólise à temperatura ambiente (25°C).

Ao término do processo esperou-se o reator esfriar para remoção do produto sólido, que foi pesado em balança analítica para cálculos de rendimento. Os produtos gasosos não foram coletados, sendo o rendimento calculado por diferença. O produto líquido coletado no frasco contido no final do condensador, foi também submetido a pesagem em balança analítica, sendo que todos os frascos utilizados nas coletas dos produtos foram previamente pesados na mesma balança.

Parte do produto líquido permaneceu nas paredes internas do condensador sendo removido com diclorometano. Após evaporação do solvente essa fração também foi pesada e adicionada ao produto líquido coletado no frasco contido no final do condensador. Denominou-se essa fração de bio-óleo bruto, a qual foi particionada com diclorometano, obtendo-se uma fração aquosa e outra fração orgânica.

3.5 Preparo de amostra para análise por cromatografia gasosa

Objetivando remoção do conteúdo de água e compostos polares no bio-óleo, para a realização das análises por cromatografia gasosa, o bio-óleo bruto foi submetido à extração líquido-líquido (ELL). Empregou-se diclorometano de pureza analítica bidestilado como solvente. Para tanto, a amostra de bio-óleo foi colocada em um funil de extração com a adição de solvente. Em seguida a mistura foi agitada, com posterior decantação. Após a decantação removeu-se a fração orgânica a qual foi submetida a passagem por funil de vidro contendo lã de vidro e sulfato de sódio anidro para remoção de resquícios de água que poderia ter permanecido na amostra. Procedimento de extração foi repetido por mais três vezes. Posteriormente fração orgânica foi evaporado a temperatura ambiente. As frações orgânicas do bio-óleo de semente de acerola foram diluídas em diclorometano obtendo-se concentrações teóricas de 1000 µg/mL e, em seguida, submetidas às análises cromatográficas.

3.6 Identificação e caracterização do bio-óleo gerado no processo de pirólise

Para as análises cromatográficas monodimensionais, foram empregadas as frações orgânicas das amostras obtidas em diferentes temperaturas, visando determinar as diferenças na composição dos bio-óleos relativas ao parâmetro modificado. As análises cromatográficas foram realizadas no Instituto de Química da UFRGS.

3.7 Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM)

As amostras destinadas às análises por cromatografia gasosa foram as frações orgânicas dos bio-óleos brutos obtidos das sementes de acerola nas duas diferentes temperaturas de pirólise 550°C e 650°C. Tais análises foram carreadas objetivando-se verificar a influencia da temperatura final de pirólise nas composições dos bio-óleos.

Para tal experimento, utilizou-se cromatógrafo gasoso acoplado ao detector de espectrometria de massas com modo de ionização por impacto eletrônico e analisador quadrupolar (GC/qMS), modelo QP 2010 Plus Shimadzu (Kioto, Japão). A separação cromatográfica foi realizada em coluna capilar DV-5 (5% difenil-95% dimetilpolisiloxano, Ohio Valley, CA, USA), com dimensões de 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme. Como gás de arraste utilizou-se hélio ultra-puro (Linde Gases, Canoas, Brasil, 99.999%) com fluxo de 1 mL/min. Após etapas de otimização, utilizou-se fonte de íons mantida à 200°C. As temperaturas do injetor e detector foram de 260°C. A temperatura inicial foi de 50°C, com taxa de aquecimento de 3°C/min, até 260°C. A temperatura de 260°C permaneceu por 10 minutos. O tempo de corte do solvente utilizado foi 8,8 min. O modo de injeção foi split 1:10 com volume de injeção de 1 µL. A energia de ionização por impacto eletrônico foi de 70eV. Utilizou-se modo de análise de varredura de espectro total para cada pico (SCAN) com range de massa de 45-600. Para fins de cálculo do índice de retenção injetou-se padrão de hidrocarbonetos lineares C₆-C₃₀ na mesma programação utilizada para as amostras. Além disso, a amostra foi injetada em triplicata.

O índice de retenção para cada componente foi calculado empregando a equação a seguir (Figura 1) utilizando os tempos de retenção dos alcanos lineares:

$$I_R = 100N + 100 \left(\frac{t_{R(i)} - t_{R(n)}}{t_{R(n+1)} - t_{R(n)}} \right)$$

Figura 1 – Equação para cálculo do índice de retenção

Onde, *N*- refere-se ao número de carbonos do alcano que apresenta-se antecessor ao analito; *i* - refere-se ao analito; *n*- n-alcano com número de carbonos *N*+1 e *t_R*) - tempo de retenção (HARRIS et al, 2005).

Os índices de retenção calculados foram comparados com a literatura (ADAMS et al, 2001) e com a base de dados do equipamento (Willey 29) e com a base on line da NIST.

Dessa forma, os critérios utilizados para as análises qualitativas foram a verificação da qualidade dos espectros de massas de cada componente comparado com as bibliotecas e considerando similaridade maior que 800.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise por TGA da biomassa de semente de acerola

A amostra bruta obtida das sementes de acerola foi submetida à análise termogravimétrica (TGA), com o intuito de observar as temperaturas de degradação da biomassa.

Nesta análise a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente em função da temperatura ou do tempo, enquanto a temperatura da amostra é aumentada (geralmente linearmente com o tempo). Um gráfico de massa ou porcentagem de massa em função do tempo é gerado, e denominado de termograma ou curva de decomposição térmica (SKOOG et al., 2002).

As amostras de biomassas de origem vegetal são constituídas, em grande parte, por celulose, hemicelulose e lignina. A degradação da hemicelulose ocorre principalmente em baixas temperaturas entre 200-350°C, em relação a celulose a degradação ocorre entre 260-430°C e a lignina ocorre em uma faixa maior de temperatura que compreende 200°C a 500°C (SHURONG et al., 2011).

A análise de TGA foi realizada com uma varredura entre 50 a 1000°C. Nesta faixa de temperatura houve a degradação de 98,56% da amostra. A semente de acerola apresentou 4 etapas de volatilização. A volatilização na faixa de 50-100°C, é originada da desidratação da amostra, a qual eliminou nesta etapa 3,95% de massa. A etapa que apresentou maior percentual de volatilização ocorreu entre 250-400°C, na qual volatilizou-se 60,59% da massa. A etapa de análise, que sofreu a segunda maior perda de massa na amostra ocorreu entre 450-650°C, sendo 28,85% o percentual de massa volatilizada, e a etapa que apresentou menor degradação com exceção a desidratação ocorreu na faixa de temperatura entre 150-250°C, apresentou degradação de 5,17% da biomassa.

Ao analisar os resultados de TGA as temperaturas de 550°C e 650°C foram selecionadas, por representarem o final do processo de degradação desta biomassa indicando que nestas temperaturas deve ocorrer a geração de compostos de menor massa molecular.

4.2 Rendimento dos produtos gerados na pirólise

Os produtos gerados por pirólise podem ser produtos sólidos, líquidos e gasosos. Os rendimentos desses produtos são determinados por diversos fatores incluindo a temperatura final de pirólise (LOANNIDOU et al., 2009). A figura 2 apresenta a média dos rendimentos dos três produtos obtidos na pirolise das amostras avaliadas.

Analisando os produtos formados na pirolise, nas duas temperaturas (550°C e 650°C), pode-se observar que ocorreu um aumento da produção de bio-óleo com o aumento da temperatura de pirólise. Em 550°C ocorreu a produção de 27,22% de bio-óleo, aumentando 0,33% com aumento da temperatura para 650°C chegando à 27,55% de bio-óleo (Figura 2).

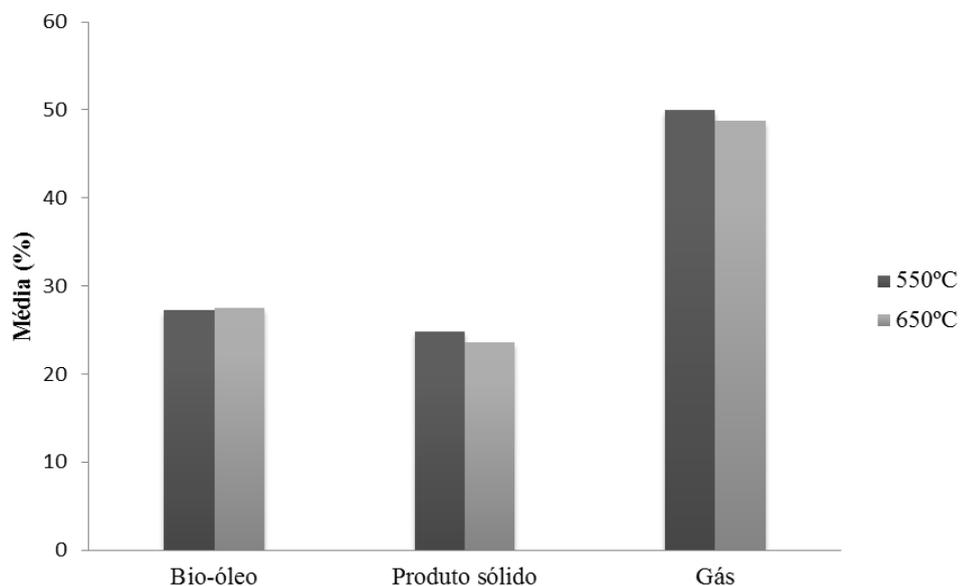


Figura 2- Média dos rendimentos do produto líquido (bio-óleo), produto sólido e gasoso obtidos dos experimentos de pirólise das sementes de acerola nas temperaturas finais de 550°C e 650°C.

Quanto a produção de sólido e de gás, ocorreu diminuição destes produtos formados. Foram produzidos 24,82% de carvão quando a pirólise ocorreu à 550°C, e à 650°C, houve um decréscimo de 1,18% chegando a 23,64% de produto sólido (Figura 2).

Quanto à produção de gás, ocorreu a produção de 49,96% na pirolise à 550°C, ocorrendo um decréscimo de 1,15%, chegando a 48,81%, quando a temperatura foi modificada para 650°C (Figura 2).

Na biomassa em estudo observou-se diminuição do rendimento do produto sólido aumentando-se a temperatura. Tal parâmetro pode ser devido à elevada decomposição

primária da biomassa nas altas temperaturas ou através de decomposição secundária do resíduo carbonoso (DEMIRAL et al., 2011).

Altas temperaturas promovem a degradação das moléculas presentes nos produtos líquidos e sólidos em moléculas menores aumentando a proporção de gases não condensáveis (JAHIRUL et al., 2012).

O bio-óleo produzido diretamente pelo processo de pirólise pode ser considerado bio-óleo bruto. Para as análises por CG-EM o bio-óleo bruto passou por uma extração líquido-líquido em que o bio-óleo foi fracionado em duas partes (fração aquosa e fração orgânica, Figura 2).

A fração aquosa apresentou maior rendimento, sendo de 76,12% e 71,27% para as pirólises de 550°C e 650°C respectivamente. Para a fração orgânica os rendimentos foram de 23,88% e 28,73% para os produtos das pirólises em 550°C e 650°C (Figura 2).

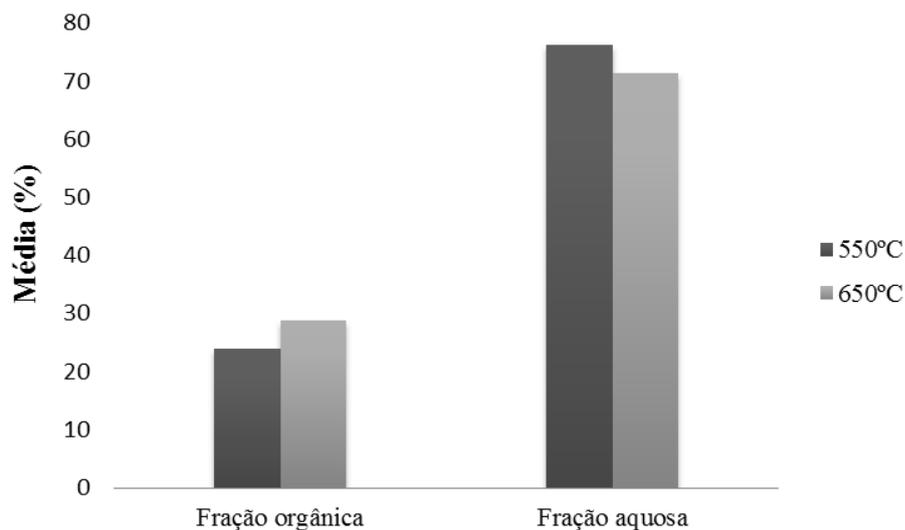


Figura 3- Média dos rendimentos obtidos das frações orgânica e aquosa obtidas do bio-óleo bruto das sementes de acerola.

O aumento de 100°C na temperatura de pirólise apresentou um acréscimo de 0,33% na produção de bio-óleo bruto, porém ao considerar a produção de bio-óleo (FO), o aumento no rendimento foi de 4,85%.

4.3 Análise por cromatografia gasosa

Cromatografia gasosa é definida como um método físico-químico de separação, em que a amostra é vaporizada e, em seguida, injetada no interior de uma coluna, entrando em contato com duas fases: móvel e estacionária. Diversas variáveis químicas e físicas influenciam na qualidade da separação, a qual é determinada pela resolução da eluição. (HARRIS, 2005; SKOOG, 2009).

Empregando a cromatografia gasosa com detector de massas, procurou-se identificar substâncias presentes na fração orgânica dos bio-óleos. Para auxiliar na identificação dos compostos foi utilizado como padrão de referência uma amostra de alcanos lineares cuja análise foi realizada pelo mesmo procedimento experimental empregado para as amostras reais obtidas das sementes de acerola. A Tabela 2 descreve os tempos de retenção dos alcanos lineares, os quais foram empregados para determinar os índices de retenção dos compostos nas amostras reais. A Figura 4 mostra o cromatograma representativo dos alcanos lineares. A tabela 3 representa os tempos de retenção dos compostos presentes no bio-óleo de semente de acerola. As Figuras 5 e 6 representam os cromatogramas das amostras de semente de acerola pirolisadas em 550°C e 650°C, respectivamente.

Tabela 2- Tempos de retenção do padrão de alcanos lineares analisados por CG-EM.

Tempo de retenção (min)	Formula molecular	Massa molar (g)	Hidrocarbonetos
9,855	C ₈ H ₁₈	114	octano
14,380	C ₉ H ₂₀	128	nonano
19,691	C ₁₀ H ₂₂	142	decano
25,160	C ₁₁ H ₂₄	156	undecano
30,463	C ₁₂ H ₂₆	170	dodecano
35,505	C ₁₃ H ₂₈	184	tridecano
40,265	C ₁₄ H ₃₀	198	tetradecano
44,755	C ₁₅ H ₃₂	212	pentadecano
48,989	C ₁₆ H ₃₄	226	hexadecano
52,996	C ₁₇ H ₃₆	240	heptadecano
56,794	C ₁₈ H ₃₈	254	octadecano
60,405	C ₁₉ H ₄₀	268	nonadecano
63,835	C ₂₀ H ₄₂	282	eicosano
67,116	C ₂₁ H ₄₄	296	heneicosano
70,249	C ₂₂ H ₄₆	310	docosano
73,246	C ₂₃ H ₄₈	324	tricosano
76,410	C ₂₄ H ₅₀	338	tetracosano
80,055	C ₂₅ H ₅₂	352	pentacosano

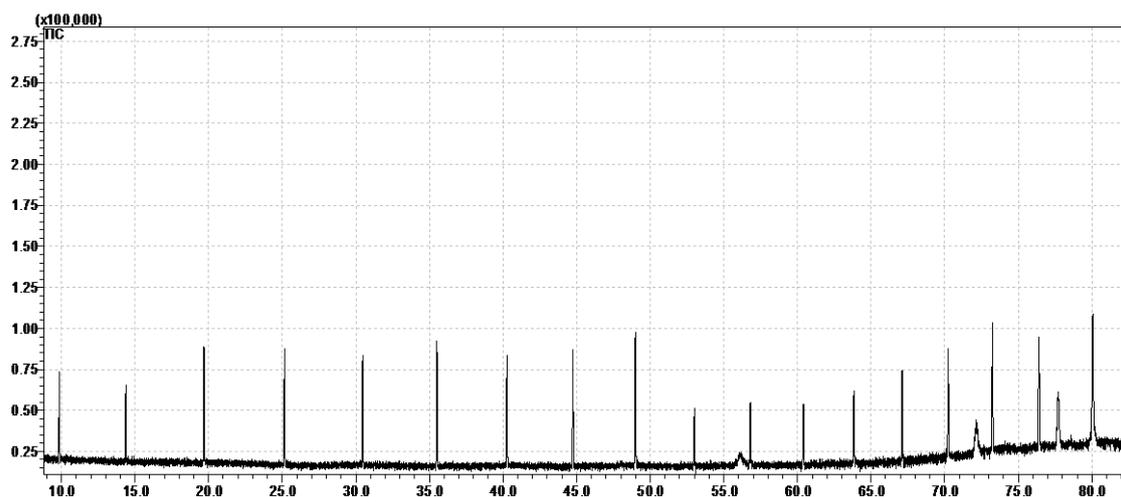


Figura 4- Cromatograma do padrão de alcanos lineares analisado por CG-EM.

Tabela 3 – Compostos identificados por CG-EM da amostra de bio-óleo FO da semente de acerola obtidos por pirólise nas temperaturas de 550°C e 650°C.

Tempo de retenção (min)	Composto	Índice de retenção calculado	Índice de retenção da literatura	ARP 550 °C	ARP 650 °C
8,972	3-penten-2-ona	751	755	0,16	1,84
9,944	ciclopentanona	798	797	-	0,69
10,256	Não identificado	810	-	0,28	0,53
10,689	Não identificado	818	-	0,31	-
11,271	2-ciclopenten-1-ona	831	835	1,83	2,56
11,573	Não identificado	838	-	-	0,22
12,119	furfurilalcool	850	851	1,73	2,19
12,670	Não identificado	862	-	0,34	0,30
14,681	2-metil-2-ciclopenten-1-ona	906	905	0,75	1,05
14,889	Não identificado	910	-	1,14	1,88
17,471	3,3-dimetil-2-butanona	958	959	0,26	0,33
17,625	Não identificado	961	-	0,52	0,65
17,972	3-metil-2-ciclopenten-1-ona	969	973	0,92	0,79
18,378	fenol	976	979	4,93	5,61
19,274	Não identificado	992	-	-	0,31
19,525	Não identificado	997	-	0,38	0,51
19,698	decano	1000	1000	-	0,38
20,555	cicloheptanona	1018	1015	1,80	0,19
21,675	2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona	1035	1034	0,53	0,57
22,480	<i>o</i> -cresol	1051	1052	1,75	1,75
23,634	<i>p</i> -cresol	1072	1071	4,59	4,79
24,472	guaiacol	1087	1087	2,33	2,80

24,755	2-metoxifenol	1093	1090	-	0,22
27,499	3-etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona	1144	1140	-	0,40
27,649	Não identificado	1147	-	0,55	-
27,654	2,5-xilenol	1147	1151	0,26	0,50
28,401	pentil benzene	1161	1167	-	0,28
28,558	<i>p</i> -etilfenol	1164	1168	0,64	-
28,750	3,5-xilenol	1168	-	0,24	0,38
30,005	1-dodeceno	1191	1187	-	1,97
30,520	4-decenal	1201	1200	-	0,30
31,911	neral	1235	1235	0,64	0,81
33,215	Não identificado	1255	-	0,72	0,54
33,398	ascaridole	1258	1257	-	0,65
34,351	<i>p</i> -etil guaiacol	1277	1282	0,80	0,79
34,675	4-metoxi benzene methanol	1284	1279	1,78	1,50
35,161	1-trideceno	1293	1290	0,28	0,36
35,558	tridecano	1301	1300	0,39	0,47
36,080	carvacrol	1311	1305	1,12	1,63
36,179	2-metoxi-4-vinil fenol	1314	1311	-	-
37,943	2,6-dimetoxi fenol	1353	1357	1,36	1,32
39,948	1-tetradeceno	1393	1388	0,76	0,73
40,316	tetradecano	1401	1400	0,67	0,69
42,246	Não identificado	1444	-	0,45	0,55
42,635	iso-eugenol	1452	1448	1,01	1,28
44,478	1-pentadeceno	1494	1492	0,50	0,40
44,810	pentadecano	1501	1500	2,17	1,97
45,665	Não identificado	1521	-	0,52	0,53
47,434	3,4-dimetoxi acetofenone	1563	1573	0,50	0,80
48,540	1-hexadeceno	1590	1588	0,36	0,38
49,046	hexadecano	1601	1600	0,43	0,37
51,900	ácido 3,4-dimetoxi benzoico	1673	1670	0,34	0,39
52,200	heptadec-8-ena	1680	1680	2,36	1,98
53,048	2-metil decano	1701	1704	1,86	2,01
60,480	nonadecano	1902	1900	0,70	0,61
61,295	Não identificado	1926	1916	0,61	0,46
62,458	ácido palmítico	1959	1954	17,7	13,6
66,360	oleol	2072	2069	1,10	1,12
67,176	heneicosane	2101	2100	0,88	0,66
67,990	Não identificado	2128	-	0,40	3,29
68,361	Z -ácido 9-octadecenoico	2140	2141	20,2	14,0
69,141	ácido linoleico	2165	2173	10,9	9,30
71,820	Não identificado	2252	-	1,48	1,61
72,581	1-eicosanol	2278	2273	0,71	0,81
73,310	tricosano	2302	2300	-	0,44

-. não detectado. ARP= área percentual relativa

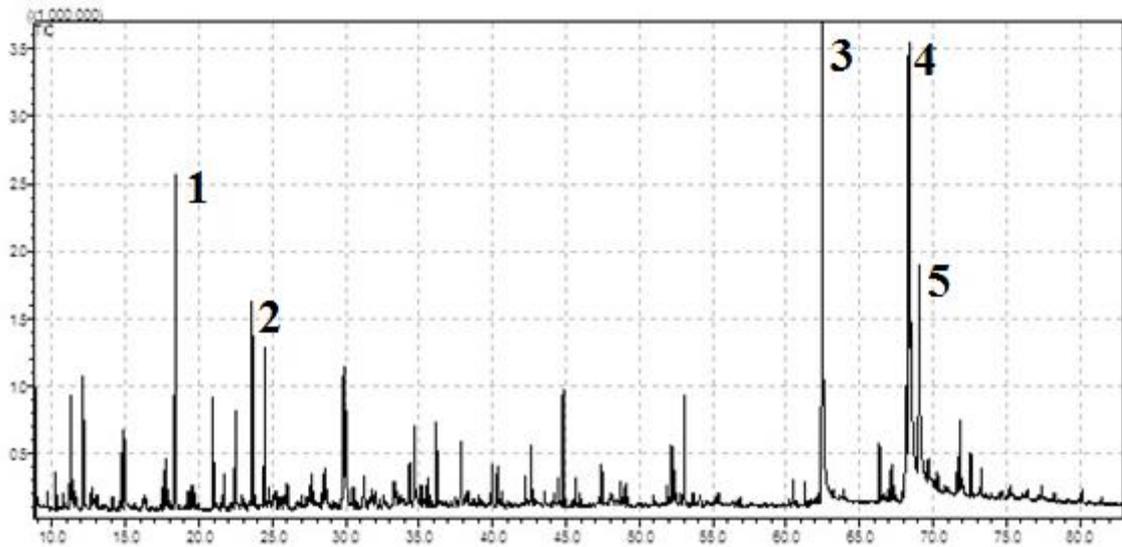


Figura 5- Cromatograma de CG-EM do bio-óleo da semente de acerola cuja amostra foi obtida por pirólise a temperatura de 550°C. 1 – fenol, 2 – *p*-cresol, 3 – ácido palmítico, 4 – ácido 9-octadecenoico e 5 – ácido linoleico.

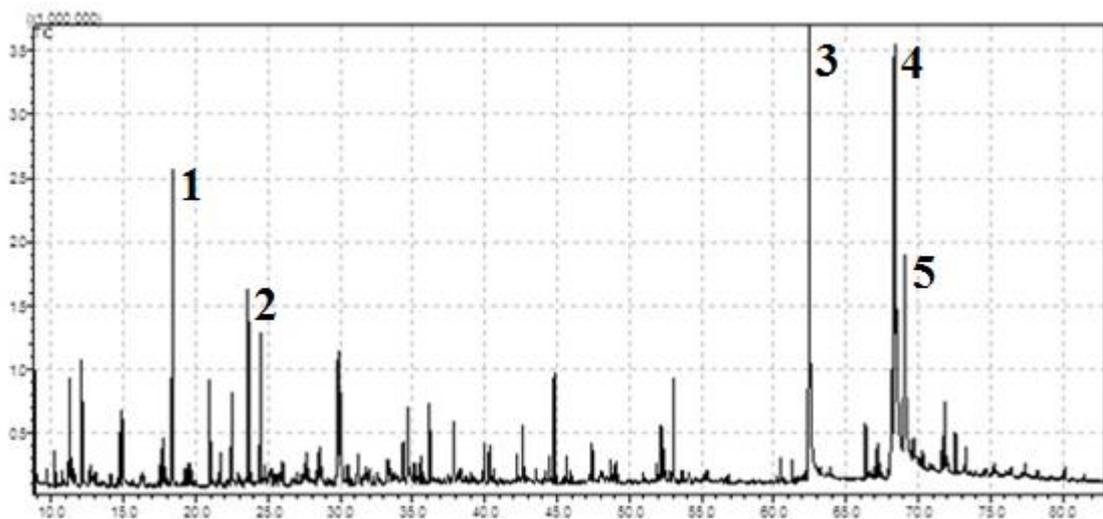


Figura 6- Cromatograma de CG-EM do bio-óleo da semente de acerola cuja amostra foi obtida por pirólise a temperatura de 650°C. 1 – fenol, 2 – *p*-cresol, 3 – ácido palmítico, 4 – ácido 9-octadecenoico e 5 – ácido linoleico.

Na pirólise à 550°C, foi possível determinar 53 compostos e, identificar, 40, que corresponderam à 92,24% em área percentual relativa da amostra total do bio-óleo. Em relação ao bio-óleo produzido pela pirólise à 650°C, o aumento na temperatura possibilitou maior degradação da biomassa e com isso foram obtidos um maior número de compostos. Foram evidenciados, no bio-óleo à 650°C, 61 compostos e, identificados, 48, que

correspondem em área percentual relativa a 88,66% da amostra total do bio-óleo. Os compostos encontrados majoritariamente nos bio-óleos pirolisados em 550°C e em 650°C em ordem decrescente foram: ácido 9-octadecenoico, ácido palmítico, ácido linoleico, fenol e *p*-cresol. (Tabela 4).

Tabela 4 – Área percentual relativa dos compostos majoritários dos bio-óleos de semente de acerola

Composto	ARP 550°C	ARP 650°C
Fenol	4,93	5,61
<i>p</i> -cresol	4,59	4,79
Ácido palmítico	17,7	13,6
ácido 9-octadecenoico	20,2	14,0
ácido linoleico	10,9	9,30

ARP= área percentual relativa

Comparando-se as amostras, pode-se observar que o bio-óleo à 550°C apresentou 4 compostos que não estão presentes no bio-óleo à 650°C, enquanto que o bio-óleo à 650°C apresentou 12 compostos não encontrados na amostra à 550°C.

Entre os compostos majoritários encontrados nos bio-óleos pirolisados nas duas temperaturas estão o ácido 9-octadecenoico (ácido oleico (OL)) e o ácido linoleico (LI). Estudos sobre a utilização de uma mistura de OL e LI para o tratamento de úlceras apresentaram resultados satisfatórios quanto a cicatrização utilizando a mistura de OL e LI na suplementação. A mistura dos ácidos, aumentaram o rolamento e a aderência de leucócitos nos vasos, diminuindo o período inflamatório (RODRIGUES, 2011).

O fenol e o *p*-cresol também foram compostos encontrados majoritariamente nos bio-óleos. O fenol e os cresóis são utilizados nas indústrias para a fabricação de resinas, plásticos, desinfetantes, medicamentos e herbicidas (CESTEB, 2010). Atualmente a principal fonte de fenol e cresóis é o alcatrão de hulha, um tipo de carvão que possui alta concentração de carbono.

Comparando a ARP dos compostos majoritários obtidos na produção dos bio-óleos das sementes de acerola nas diferentes temperaturas, observa-se que com aumento da temperatura de pirólise ocorre diminuição dos compostos ácidos. Enquanto que para a produção de compostos fenólicos, ocorre aumento da produção com o aumento da temperatura de pirólise. A diferença de 100°C no pirolisador ocasionou uma diminuição mais expressiva na produção dos compostos ácidos, comparando-os com a produção dos compostos fenólicos.

5. CONCLUSÃO

Bio-óleos obtidos das sementes de acerola por pirólise em 550°C e 650°C apresentaram um maior rendimento em 650°C.

Foi possível caracterizar em termos de área percentual relativa a maior parte dos produtos gerados na fração orgânica dos bio-óleos obtidos nas temperaturas de 550°C e 650°C . As amostras apresentaram os mesmos compostos como majoritários, porém em proporções diferentes. O bio-óleo obtido à 550°C apresentou maior porcentagem em massa de todos os compostos majoritários.

Apesar de obtermos na temperatura de 650°C o maior rendimento levando em consideração a porcentagem dos compostos gerados nos processos, talvez em escala industrial seja mais vantajoso produzir bio-óleo em 550°C, caso os compostos de interesse forem ácidos pelo menor consumo energético.

6. REFERENCIAS

- ABNISA, F.; DAUD, W. M. A. W.; HUSIN, W. N. W.; SAHU, J. N. Optimization and characterization studies on bio-oil production from palm shell by pyrolysis using response surface methodology, **Biomass Bioenergy**, v.35, p.1863–1872, 2011.
- BUTLER, E.; DEVLIN, G.; MEIER, D.; MCDONNELL, K. Sustain recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis an upgrading. **Energy Reviews**, v.15, p.4171–4186, 2011
- CARPENTIERI-PÍPOLO, V.; PRETE C. E. C.; GONZALEZ, M. G. N.; POPPER I. O. Novas cultivares de acerola (*Malpighia emarginata* DC). **Revista Brasileira Fruticultura**, v.24, n.1, p.124-126, 2002.
- CARVALHO, R.A. Análise econômica da produção de acerola no município de Tomé-Açú, Pará. In: FREITAS et al. Acerola: produção, composição, aspectos nutricionais e produtos. **Revista Brasileira de Agrociência**, v.12, n. 4, p. 395-400, 2006.
- CHAKAR, F. S.; RAGAUSKAS, A. J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. **Industrial Crops Prod.**, v.20, p.131–141, 2004.
- DA CUNHA, M. E. **Caracterização do bio-óleo da pirólise da palha de cana de açúcar usando fracionamento de sistema pressurizado e cromatografia gasosa mono e bidimensional com detector de massas com analisador quadrupolar**, (Tese de Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
- DEMIRAL, I.; AYAN, E.A. Pyrolysis of grape bagasse: Effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product. **Bioresource Technology**, v.102, 3946–3951, 2011.
- DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente**, (Tese de Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.
- FACCINI, C. S.; VECCHIA, I. D.; CAMARÃO, E. B.; LIMA, N.; ZINI, C. A. Caracterização de Bio-óleo obtido de resíduos de processo kraft utilizando cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas. **O Papel**, v.73, p.65-73, 2012.

FELFLI, F.; **Torrefação de Biomassa. Viabilidade Técnica e Potencial de Mercado**, (Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

FOELKEL, C. **Resíduos Sólidos Industriais da Produção de Celulose Kraft de Eucalipto, Parte 01: Resíduos orgânicos fibrosos**, Eucalyptus Online Book & Newsletter, p.3-17, 2007.

GARCÍA-PÉREZ, M.; CHAALA, A.; PAKDEL, H.; KRETSCHMER, D.; ROY, C. J. Characterization of bio-oils in chemical families. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.78, p.104–116, 2007.

HARRIS, D. C. **Análise de Química Quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, p.876, 2005.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A.; ANTONAKOU, E.V.; PAPAIZISI, K.M.; LAPPAS, A.A.; ATHANASSIOU, C. Investigating the potencial for energy, fuel, materials and chemicals production from corn resíduos (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations. **Science Direct**, v.13, p.750-762, 2009.

JAHIRUL, M. I.; RASUL, M. G.; CHOWDHURY, A. A.; E ASHWATH, N. Biofuels Production through Biomass Pyrolysis A Technological Review 1. **Energies**, v.5, p.4952-5001, 2012.

JAYASINGHE, P.; HAWBOLDT, K. review of bio-oils from waste biomass: Focus on fish processing waste. **Sustain Energy Reviews**, v.16, p.798–821. 2012

LIAW, S.-S.; WANG, Z.; NDEGWA, P.; FREAR, C.; HA, S.; LI, C.-Z.; GARCIA-PEREZ, M. J. Effect of reactor temperature on the yield and properties of bio-oils obtained from the auger pyrolysis of douglas fir wood. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.93, p.52–62, 2012.

MEIER, D.; FAIX, O.; State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials - A review. **Bioresource Technology**, v.68, p.71-77, 1999.

MORAES, M. S. A.; MIGLIORINI, M. V.; DAMASCENO, F. C.; GEORGES, F.; ALMEIDA, S.; ZINI, C. A.; JACQUES, R. A.; CARAMÃO, E. B. J. 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.

MOURANT, D.; LIEVENS, C.; GUNAWAN, R.; WANG, Y.; HU, X.; WU, L.; SYED-HASSAN, S. S. A.; LI, C.-Z. Effects of temperature on the yields and properties of bio-oil from the fast pyrolysis of mallee bark. **Fuel**, v.108, p.400-408, 2013

OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y.; ARPIAINEN, V.; KUOPPALA, E.; SIPILÄ, K. Fast pyrolysis bio-oils from wood and agricultural residues. **Energy Fuels**, v.24, p.1380–1388, 2010.

OLIVARES-GÓMEZ E. **Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão**, (Tese de doutorado de Engenharia agrícola), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

RITZINGER, R.; RITZINGER, C. H. S. P., Acerola – Cultivo tropical de fruteiras, **Informe agropecuário de Belo Horizonte**, v.32, p.17, 2011.

ROCCA, P. A. DELLA; CERRELLA, E. G.; BONELLI, P. R.; CUKIERMAN, A. L. Pyrolysis of hardwoods residues: on kinetics and char characterization. **Biomass Bioenergy**, v.16, p.79–88, 1999.

SHURONG, W.; XIUJUAN, G.; KAIGE, W.; ZHONGYANG, L. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.91, p.183–189 , 2011.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**, 6 ed. Porto Alegre: Bookman, p.1055 , 2009.

THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; ADHIKARI, S.; CHATTANATHAN, S. A.; GUPTA, R. B. Catalytic pyrolysis of green algae for hydrocarbon production using H⁺ ZSM-5 catalyst. **Bioresource Technology**, v.118, p.150–7. 2012.

XU, R.; FERRANTE, L.; BRIENS, C.; BERRUTI, F. J. Flash pyrolysis of grape resíduos into biofuel of bubbling fluid bed. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.**, v.86, p.58–65, 2009.

YAMASHITA, F. Produtos de acerola: estudos da estabilidade de vitamina C. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.23, n.1, p.92-94, 2003.