

Análise da composição química do Bio-Óleo produzido via pirólise de sementes de Açaí (*Euterpe Oleracea*, Mart)

Chemical analysis of Bio-Oil produced by pyrolysis of Açaí (*Euterpe Oleracea*, Mart) seeds

DOI:10.34117/bjdv7n2-261

Recebimento dos originais: 10/01/2021

Aceitação para publicação: 10/02/2021

Jordy Lima de Sousa

BSc Eng^a Química

Faculdade de Engenharia Química-UFPA

Rua Augusto Corrêa N^o. 1, CEP: 66075-900, Belém-Pará-Brazil

E-mail: jordysousa@yahoo.com

Lauro Henrique Hamoy Guerreiro

BSc Eng^a Química

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química-UFPA

Rua Augusto Corrêa N^o. 1, CEP: 66075-970, Belém-Pará-Brazil

E-mail: guerreirolauro@hotmail.com

Lucas Pinto Bernar

MSc Química

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia-UFPA

Rua Augusto Corrêa N^o. 1, CEP: 66075-110, Belém-Pará-Brazil

E-mail: lucas.bernar7@gmail.com

Haroldo Jorge da Silva Ribeiro

MSc Eng^a Química

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia-UFPA

Rua Augusto Corrêa N^o. 1, CEP: 66075-110, Belém-Pará-Brazil

E-mail: harold_lr@hotmail.com

Rafael Lopes e Oliveira

Dr. Biotecnologia

Grupo de Pesquisa Química Aplicada à Tecnologia/Escola Superior de Tecnologia-UEA

Av. Darcy Vargas, N^o. 1200, CEP: 69050-020, Manaus-AM-Brazil

E-mail: loprafa@gmail.com

Marcelo Costa Santos

Dr. Eng^a de Recursos Naturais

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química-UFPA

Rua Augusto Corrêa N^o. 1, CEP: 66075-970, Belém-Pará-Brazil

E-mail: marceloenqui@bol.com.br

Hélio da Silva Almeida

Dr. Eng^a de Recursos Naturais

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil-UFPA
Rua Augusto Corrêia N°. 1, CEP: 66075-970, Belém-Pará-Brazil
E-mail: heliobomb@gmail.com

Sergio Duvoisin Jr.

Dr. Química

Grupo de Pesquisa Química Aplicada à Tecnologia/Escola Superior de Tecnologia-
UEA

Av. Darcy Vargas, N°. 1200, CEP: 69050-020, Manaus-AM-Brazil
E-mail: duvoisin66@hotmail.com

Luiz Eduardo Pizarro Borges

Dr. Eng^a Química

Laboratório de Preparação de Catalisadores e Craqueamento Catalítico-IME-RJ
Praça General Tibúrcio N°. 80, CEP: 22290-270, Rio de Janeiro-RJ-Brazil
E-mail: lepborges@yahoo.com.br

Douglas Alberto Rocha de Castro

Dr. Eng^a de Recursos Naturais

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia-UFPA
Rua Augusto Corrêia N°. 1, CEP: 66075-110, Belém-Pará-Brazil
E-mail: douglascaastro87@hotmail.com

Nélio Teixeira Machado

Dr. Eng^a de Processos Químicos

Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental-UFPA
Rua Augusto Corrêia N°. 1, CEP: 66075-900, Belém-Pará-Brazil
E-mail: machado@ufpa.br

RESUMO

Neste trabalho, a influência da temperatura na composição química (hidrocarbonetos e produtos oxigenados) do bio-óleo obtido via pirólise de sementes do Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.), um resíduo rico em lignina-celulose, foi sistematicamente investigada em escala piloto. A reação de pirólise foi realizada em reator de 143 L, operando em modo batelada a 350, 400 e 450 °C, 1,0 atmosfera. A composição química e a análise qualitativa das funções e/ou grupos presentes no bio-óleo foram determinadas por GC-MS e FT-IR. A análise de FT-IR identificou funções químicas características de hidrocarbonetos (alcanos, alcenos e aromáticos) e oxigenados (fenóis, cresóis, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos, aldeídos e furanos) no bio-óleo. A análise de GC-MS identificou hidrocarbonetos e oxigenados como principais compostos químicos do bio-óleo, com composição química fortemente dependentes da temperatura de pirólise. A concentração de hidrocarbonetos no bio-óleo variou entre 13,505 e 21,542% (área.), aumentando com a temperatura, enquanto a dos produtos oxigenados variaram entre 78,458 e 86,495% (área.), diminuí com a temperatura de pirólise. A composição de alcanos, alcenos e aromáticos aumenta com a temperatura, mostrando que temperaturas mais altas favorecem a formação de hidrocarbonetos.

Palavras chaves: Açaí, Sementes Residuais, Pirólise, Bio-Óleo, Composição Química.

ABSTRACT

In this work, the influence of temperature on the chemical composition (hydrocarbons and oxygenates) of bio-oil obtained by pyrolysis of Açai (*Euterpe oleracea* Mart.) seeds, a rich lignin-cellulose residue, has been systematically investigated in technical scale. The pyrolysis reaction carried out in a reactor of 143 L, operating in batch mode at 350, 400, and 450 °C, 1.0 atmosphere. The chemical composition and qualitative analysis of chemical functions and/or groups present in bio-oils were determined by GCMS and FT-IR. The FT-IR analysis identified in bio-oil chemical functions characteristics of hydrocarbons (alkanes, alkenes, and aromatics) and oxygenates (phenols, cresols, ketones, esters, carboxylic acids, aldehyds, and furans). The GC-MS analysis identified hydrocarbons and oxygenates as major chemical compounds in bio-oil, with chemical composition strongly dependent on pyrolysis temperature. The concentration of hydrocarbons in bio-oil varied between 13.505 and 21.542% (area.), increasing with temperature, while that of oxygenates varied between 78.458 and 86.495% (area.), decreasing with pyrolysis temperature. The composition of alkanes, alkenes, and aromatics increase with temperature, showing that higher temperatures favor the formation of hydrocarbons.

Keywords: Açai, Residual Seeds, Pyrolysis, Bio-Oil, Chemical Composition.

1 INTRODUÇÃO

Entre as mais importantes fontes de energia renováveis, a biomassa é considerada importante uma vez que poderia ser uma alternativa adequada aos combustíveis fósseis convencionais [1]. A utilização sistemática de biomassa torna possível reduzir o aquecimento global em comparação com sistemas de energia de combustível fóssil [2]. O CO₂ armazenado na planta é liberado quando o material vegetal é queimado e/ou decai [1-2]. Assim, ao replantar as culturas, as novas espécies vegetais que crescem podem usar o CO₂ produzido pela queima de espécies vegetais como nos processos de carbonização (por exemplo, pirólise) e, por conseguinte, contribuir para fechar o ciclo de dióxido de carbono, como relatado na literatura por Kelli et al. [3].

O açai (*Euterpe oleracea*, Mart.) é um pequeno fruto roxo escuro, semelhante a uma baga, quase esférico, pesando entre 2,6-3,0 g [4], com um diâmetro em torno de 10,0 a 20,0 mm [4], contendo uma grande semente do núcleo que ocupa quase 85 % (vol./vol) do seu volume [5]. Entre a semente (mesocarpo) e o pericarpo, existe uma camada de fibras [11]. O fruto do açai (*Euterpe oleracea*, Mart.) tem uma semente de fibra oleosa, rico em material de lignina-celulose e, de acordo com a literatura, é constituída anatomicamente por um embrião, um endocarpo, uma cicatriz, uma polpa, um pericarpo + tegumento e um mesocarpo [6].

A composição centesimal do açai (*Euterpe oleracea* Mart.) é constituída por lipídios entre 1,65 e 3,56% (em peso), fibras totais entre 29,69 e 62,75% (em peso),

hemiceluloses entre 9,01 e 14,19% (em peso), celulose entre 39,83 e 40,29% (em peso), lignina entre 4,00 e 8,93% (em peso), cinzas entre 0,15 e 1,68% (em peso), umidade entre 10,15 e 39,39% (em peso), proteína entre 5,02 e 7,85% (em peso), 0,83% (em peso) de carbono fixo e aproximadamente 7,82% (em peso) de matéria volátil [6-9].

A produção de bio-óleo via pirólise de biomassa é um processo muito interessante e atraente, mas enfrenta problemas técnicos complexos [10]. A pirólise de bio-óleo é uma mistura de multicomponentes complexos contendo água, ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, álcoois, ésteres, éteres, hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, açúcares-anidros, furanos, derivados de fenóis, entre outras funções químicas [1, 10-26]. A fração orgânica do bio-óleo é caracterizada por uma larga distribuição de polaridade e peso molecular [10].

A pirolise é um processo que possibilita o uso das sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.), para a produção de bio-óleos líquidos e combustíveis gasosos, assim como uma fase sólida com propriedades adsorvente, tendo sido relatado na literatura vários estudos sobre a composição química do bio-óleo [1, 1-26].

Os bio-óleos derivados de biomassa incluem bio-óleo de madeira álamo [11], bio-óleo de Eucalyptus [12], bio-óleo de casca de arroz [10, 22, 23, 25], bio-óleo de palha de milho [17], bio-óleos de estrume de cavalo, capim e eucalipto [18], e até bio-óleo de sementes de açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.) [26], a única espécie de fruta, cuja composição centesimal e elementar é completamente diferente da biomassa de madeira (madeira de álamo, o eucalipto, e casca de madeira macia), resíduos agrícolas de grãos de cereais (palha de milho, casca de arroz). No entanto, até o momento nenhum estudo sistemático investigou a influência da temperatura de pirólise na composição química do bio-óleo das sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.).

Neste contexto, este trabalho investigou de forma sistemática a influência da temperatura de pirólise das sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart), a 350, 400, e 450 °C e 1,0 atmosfera, em escala piloto, na composição química do bio-óleo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS, PRÉ-TRATAMENTO DAS SEMENTES DE AÇAÍ, CARACTERIZAÇÃO DAS SEMENTES DE AÇAÍ IN NATURA, APARATO E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS, ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS BIO-ÓLEOS, PARÂMETROS DO PROCESSO E BALANÇO GLOBAL DE MATÉRIA DA PIRÓLISE DE SEMENTES SECAS DE AÇAÍ

A coleta das sementes de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) *in natura*, os pré-tratamentos de secagem, trituração, e peneiramento, a caracterização centesimal e elementar das sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.) *in natura*, a análise termogravimétrica das sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.) *in natura*, o aparato e os procedimentos experimentais do processo de pirólise, as análises físico-químicas dos Bio-Óleos, assim como as condições do processo e os balanços dos materiais em estado estacionário da pirólise de sementes secas de Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) e os rendimentos dos produtos da reação são mostrados em detalhes na literatura [26].

2.2 ANÁLISE QUÍMICA QUALITATIVA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS BIO-ÓLEOS

2.2.1 Análise Química Qualitativa de Bio-Óleos

A análise qualitativa das funções químicas (ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, cetonas, fenóis, aldeídos, furanos, ésteres, éteres etc.) presentes no bio-óleo foi realizada por espectroscopia FT-IR de acordo com a literatura [26, 27, 29].

2.2.2 GC-MS do Bio-Óleo

A separação e identificação de todos os compostos presentes no bio-óleo foram realizadas por CG-MS usando um cromatógrafo a gás (Agilent Technologies, EUA, Modelo: CG- 7890B), acoplado ao espectrômetro de massa MS-5977A, um SLBTM-5 ms (30 m × 0,25 mm × 0,25 mm) coluna capilar de sílica fundida. As condições de temperatura utilizadas no CG-MS foram a temperatura do injetor, 250 °C; divisão, 1:50; temperatura do detector, 230 °C; e quadrupolo, 150 °C; volume de injeção, 1,0 mL; e forno, 60 °C/1 min, 3 °C/min, 200 °C/2 min, 20 °C/min e 230 °C/10 min. A intensidade, o tempo de retenção e a identificação dos compostos foram registrados para cada pico analisado de acordo com a biblioteca de espectros de massa NIST (Standard Reference Database 1A, V14) que faz parte do software. A identificação é feita com base na similaridade do pico de espectro de massa obtido com os espectros no banco de dados da

biblioteca, incluídos no software [26]. O conteúdo de todos os oxigenados e hidrocarbonetos identificados presentes em cada amostra foi separado e a composição química de cada experimento foi estimada.

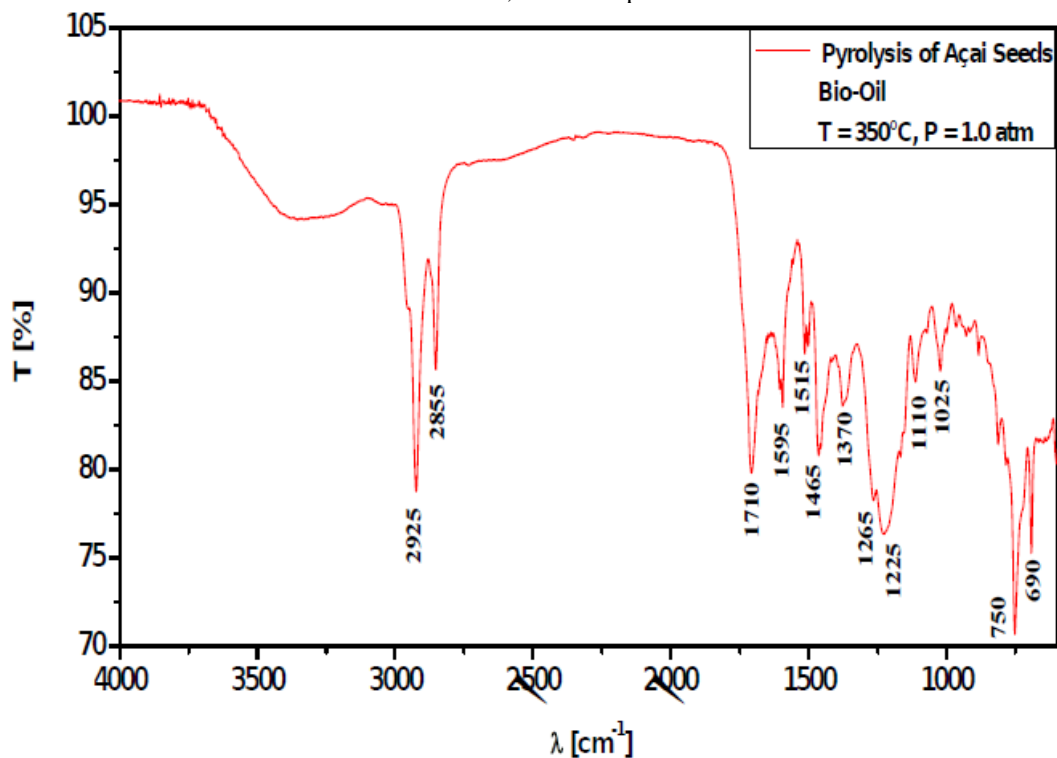
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 ANÁLISES QUALITATIVAS E COMPOSICIONAIS DOS BIO-ÓLEOS

3.1.1 Análise Qualitativa das Funções Químicas dos Bio-Óleos via Espectroscopia FT-IR

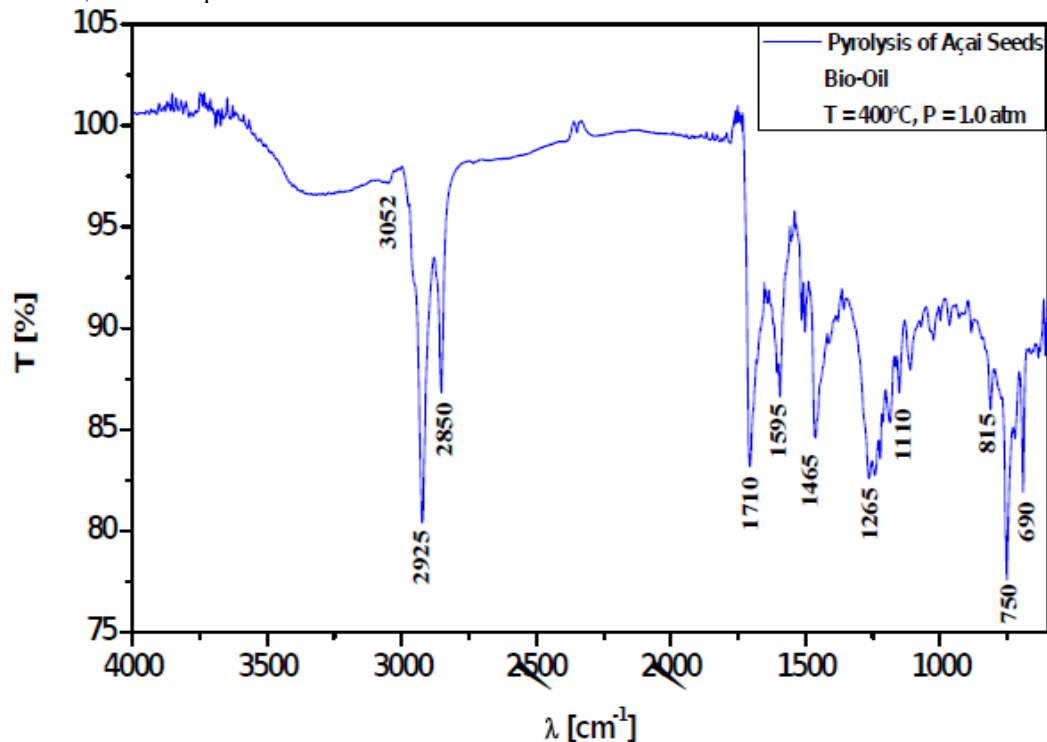
Os espectros de infra-vermelho dos bio-óleos são mostrados nas Figuras 1, 2, e 3. O espectro de bio-óleos apresenta uma ampla faixa de deformação axial a 3360 e 3435 cm^{-1} , característica da ligação intermolecular de hidrogênio O-H, indicando provavelmente a presença de ácidos carboxílicos. Os espectros de bio-óleo exibem picos intensos entre 2925 e 2955 cm^{-1} , indicando a presença de compostos alifáticos, associados aos grupos metileno (CH_2) e metil (CH_3), confirmando a presença de hidrocarbonetos [27-28]. Foi observado para o bio-óleo uma banda de deformação axial intensa, característica dos grupos carbonila ($\text{C} = \text{O}$), com picos em 1710, 1700 e 1705 cm^{-1} provavelmente associados a uma cetona e/ou ácido carboxílico [27-28].

Figura 1: FT-IR do bio-óleo das sementes de açaí (*Euterpe oleracea*, Mart) após pirólise a 350 °C e 1,0 atmosfera, em escala piloto.



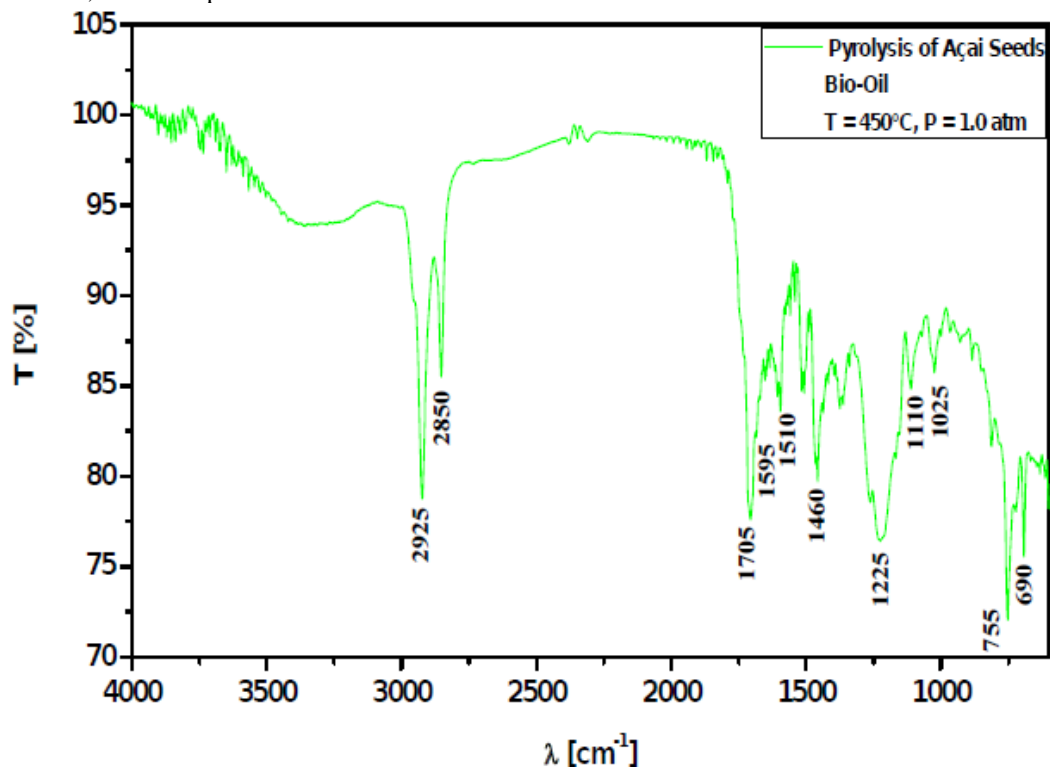
Os espectros de bio-óleo exibem entre 1465, 1465 e 1460 cm^{-1} , uma vibração característica de deformação assimétrica dos grupos metileno (CH_2) e metil (CH_3), indicando a presença de alcanos [31-32]. Os espectros de bio-óleo identificados em 1370 cm^{-1} , apresentam banda de deformação angular simétrica das ligações C-H no grupo metil (CH_3) [27-28]. Os picos entre 885 e 1025 cm^{-1} são característicos de uma deformação angular fora do plano das ligações C-H, indicando a presença de alcenos [96-97]. Os espectros do bio-óleo exibem bandas entre 690 e 755 cm^{-1} , características de pico de uma deformação angular fora do plano das ligações C-H no grupo metileno (CH_2), indicando a presença de olefinas [27-28]. Os picos característicos dos fenóis em 1510 e 1515 cm^{-1} correspondem às vibrações do anel aromático C = C [29]. Os picos em 1225 e 1170 cm^{-1} corresponderam ao estiramento assimétrico C-C-O e às deformações no plano C-H, respectivamente, enquanto os picos de 1025 e 750 cm^{-1} indicam vibrações fora do plano C-H. A frequência devida à vibração de flexão no plano OH dos fenóis, em geral, fica na região 1150-1250 cm^{-1} [29]. Os picos em 1225 e 1025 cm^{-1} corresponderam ao alongamento assimétrico C-O e ligação C-H, respectivamente, características dos álcoois e grupos éter [30]. Os picos em 1510, 1515 cm^{-1} e em 1460, 1465 cm^{-1} , estão provavelmente associados à presença de p-cresol e m-cresol, respectivamente.

Figura 2: FT-IR do bio-óleo das sementes de açaí (*Euterpe oleracea*, Mart) após pirólise a 400 °C e 1,0 atmosfera, em escala piloto.



A deformação OH e as vibrações de estiramento C-O nos fenóis estão próximas umas das outras e, portanto, são fortemente acopladas [29], aparecem acima de 1170 cm^{-1} e se estendem até 1370 cm^{-1} . Uma ampla absorção é observada nessa região devido à presença de numerosos fenóis. As vibrações de hidrogênio fora do plano que aparecem na região $910\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ sugerem a presença de m-cresol e p-cresol. Os picos que aparecem no intervalo de $1025\text{ a }1225\text{ cm}^{-1}$, indicam a presença de ligação COC, associados àqueles em um intervalo mais baixo de $690\text{-}750\text{-}755\text{ cm}^{-1}$, de ligação $\text{-CH} = \text{CH-}$, mostrando a presença de furanos. Os picos que aparecem nos intervalos Acoplado de $2965\text{-}3052\text{ cm}^{-1}$ e $1370\text{-}1595\text{ cm}^{-1}$, sugerem a presença de anéis aromáticos na forma de alongamento C-H e C-C, respectivamente, correspondendo à presença de furanos (benzofuranos) [29]. A análise FTIR de bio-óleos identificou a presença de hidrocarbonetos (alcanos, alcenos e hidrocarbonetos aromáticos) e oxigenados (fenóis, cresóis, ácidos carboxílicos, álcoois, éteres, cetonas e furanos).

Figura 3: FT-IR do bio-óleo das sementes de açaí (*Euterpe oleracea*, Mart) após pirólise a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 1,0 atmosfera, em escala piloto.



3.1.2 Análises Composicionais de Bio-óleo via GC-MS

As Figuras 4, 5 e 6 ilustram os cromatogramas de bio-óleos obtidos via pirólise de sementes secas de Açai (*Euterpe oleracea* Mart.) a 350 , 400 e $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1,0 atmosfera,

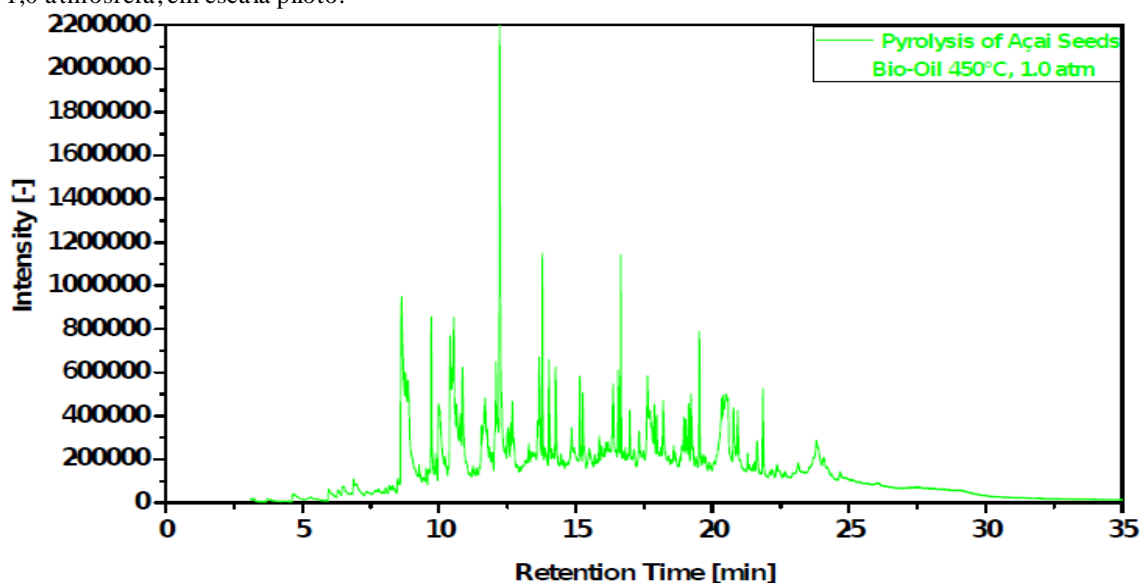
em escala piloto, respectivamente. As classes de compostos e soma das áreas de pico dos compostos químicos identificados por CG-MS dos bio-óleos obtidos via pirólise de sementes secas de Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) a 450, 400 e 350 °C, 1,0 atmosfera, em escala piloto, estão descritos nas Tabelas 1, 2 e 3, respectivamente.

Os GC-MS dos bio-óleos identificou hidrocarbonetos (alcanos, alcenos, hidrocarbonetos aromáticos e cicloalcanos) e oxigenados (ésteres, fenóis, cresóis, ácidos carboxílicos, cetonas, furanos e aldeídos).

A 350 °C, o bio-óleo é composto por 13,505% (área) de hidrocarbonetos (3,665% de alcanos, 1,941% de alcenos, 7,908% de hidrocarbonetos aromáticos) e 86,495% (área) de oxigenados (5,407% de ésteres, 2,834% de carboxílicos, 5,270% de cetonas, 45,460% de fenóis, 24,407% de cresóis e 3,117% de furanos). A 400 °C, o bio-óleo é composto por 21,457% (área.) de hidrocarbonetos (5,673% de alcanos, 3,784% de alcanos, 9,642% de hidrocarbonetos aromáticos e 2,358% de cicloalcanos) e 78,543% (área.) de oxigenados (2,100% de cetonas, 50,354% de fenóis, 24,521% de cresóis e 1,568% de furanos).

A 450 °C, o bio-óleo é composto por 21,52% (área.) de hidrocarbonetos (7,52% de alcanos, 2,12% de alcenos, 10,04% de hidrocarbonetos aromáticos e 1,85% de cicloalcanos) e 78,48% (área.) de oxigenados (4,06% de ésteres, 8,52 % de ácidos carboxílicos, 3,53% de cetonas, 35,16% de fenóis, 20,52% de cresóis, 5,75% de furanos e 0,91% de aldeídos). A presença de ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos, bem como fenóis e cresóis conferem a alta acidez dos bio-óleos, conforme descrito na literatura [26].

Figura 4: GC-MS do bio-óleo obtido por pirólise de sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart) a 350 °C e 1,0 atmosfera, em escala piloto.



A composição química do bio-óleo é semelhante às composições de bio-óleos relatadas na literatura [1, 10-26], mostrando a presença de hidrocarbonetos, fenóis, cresóis, furanos, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres. Os hidrocarbonetos identificados no bio-óleo por GC-MS apresentam o comprimento da cadeia de carbono entre C_{11} e C_{15} com os seguintes comprimentos da cadeia de carbono, alcenos C_{13} , alcanos $C_{11} - C_{15}$ e cicloalcenos C_{13} . A composição química do bio-óleo indica a presença de compostos semelhantes a gasolina pesada com C_{11} (C_5-C_{11}), frações leves do tipo querosene ($C_{11}-C_{12}$) e frações semelhantes ao querosene ($C_{13}-C_{15}$).

Figura 5: GC-MS do bio-óleo obtido por pirólise de sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart) a 400 °C e 1,0 atmosfera, em escala piloto.

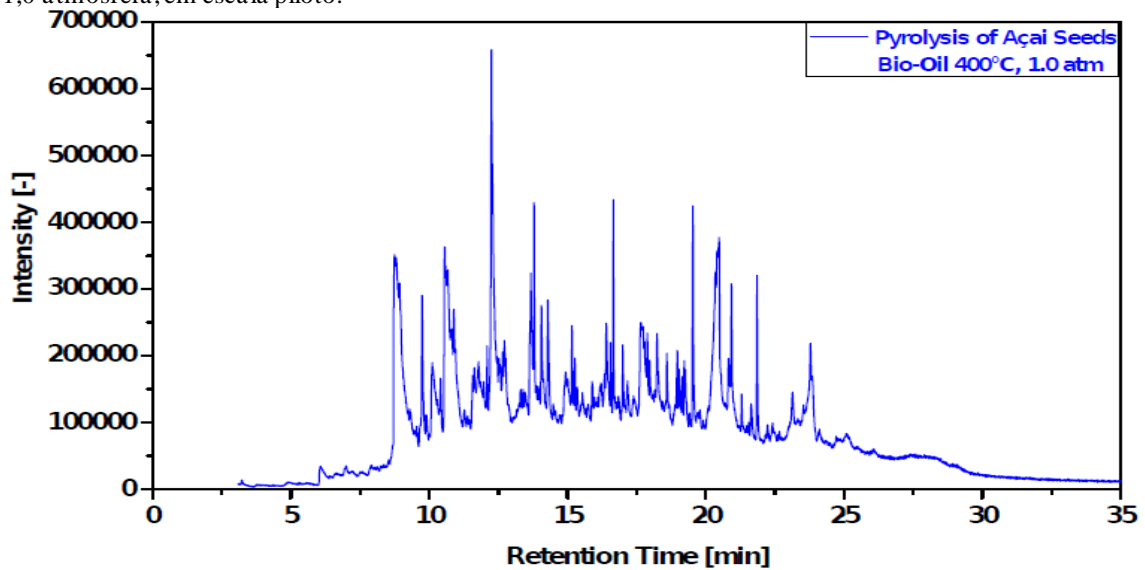


Figura 6: GC-MS do bio-óleo obtido por pirólise de sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart) a 450 °C e 1,0 atmosfera, em escala piloto.

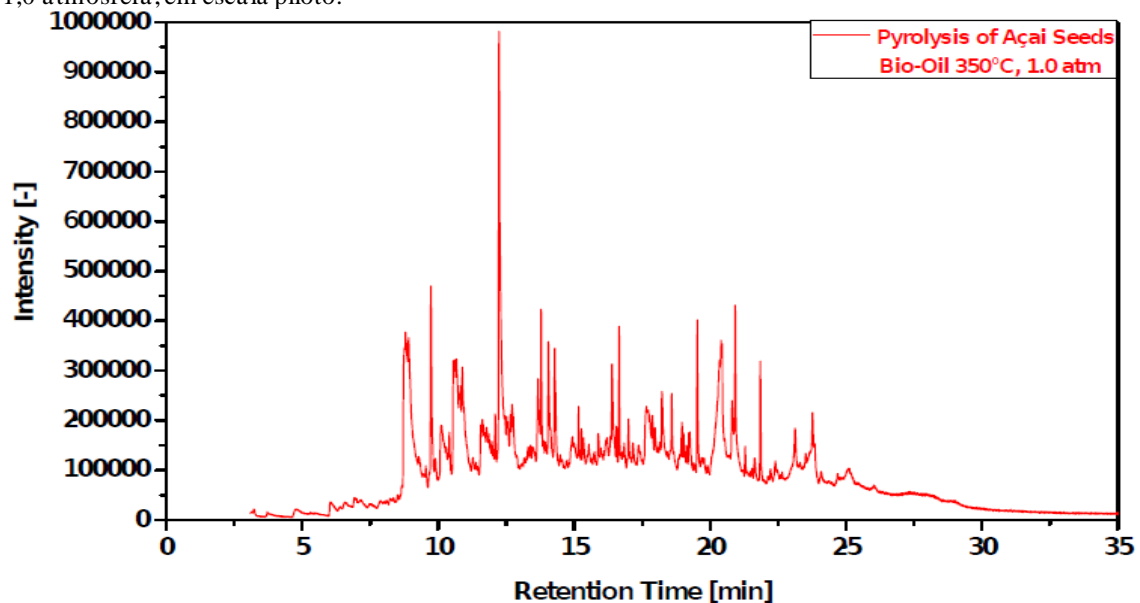


Tabela 1: Classes de compostos e soma das áreas de pico dos compostos químicos identificados por CG-MS no bio-óleo obtido por pirólise de sementes secas de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) a 450 °C e 1,0 atmosfera, em escala piloto.

450°C	
Classe de Compostos	ω_i % (Área)
Alcanos	
(Área. %) =	7,521
Alcenos	
(Área. %) =	2,118
Cicloalcenos	
(Área. %) =	1,847
Hidrocarboneto Aromatico	
(Área. %) =	10,038
Ésteres	
(Área. %) =	4,065
Ácidos Carboxílicos	
(Área. %) =	8,523
Cetonas	
(Área. %) =	3,533
Fenóis	
(Área. %) =	35,167
Cresóis	
(Área. %) =	20,526
Furanos	
(Área. %) =	5,751
Aldeídos	
(Área. %) =	0,910

Tabela 2: Classes de compostos e soma das áreas de pico dos compostos químicos identificados por CG-MS no bio-óleo obtido por pirólise de sementes secas de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) a 400 °C e 1,0 atmosfera, em escala piloto.

400°C	
Classe de compostos	ω_i % (Área)
Alcanos	
(Área. %) =	5,673
Alceno	
(Área. %) =	3,784
Cicloalcenos	
(Área. %) =	2,358
Hidrocarboneto Aromatico	
(Área. %) =	9,642
Cetonas	
(Área. %) =	2,100
Fenóis	
(Área. %) =	50,354
Cresóis	
(Área. %) =	24,521
Furanos	
(Área. %) =	1,568

Tabela 3: Classes de compostos e soma das áreas de pico dos compostos químicos identificados por CG-MS no bio-óleo obtido por pirólise de sementes secas de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) a 350 °C e 1,0 atmosfera, em escala piloto.

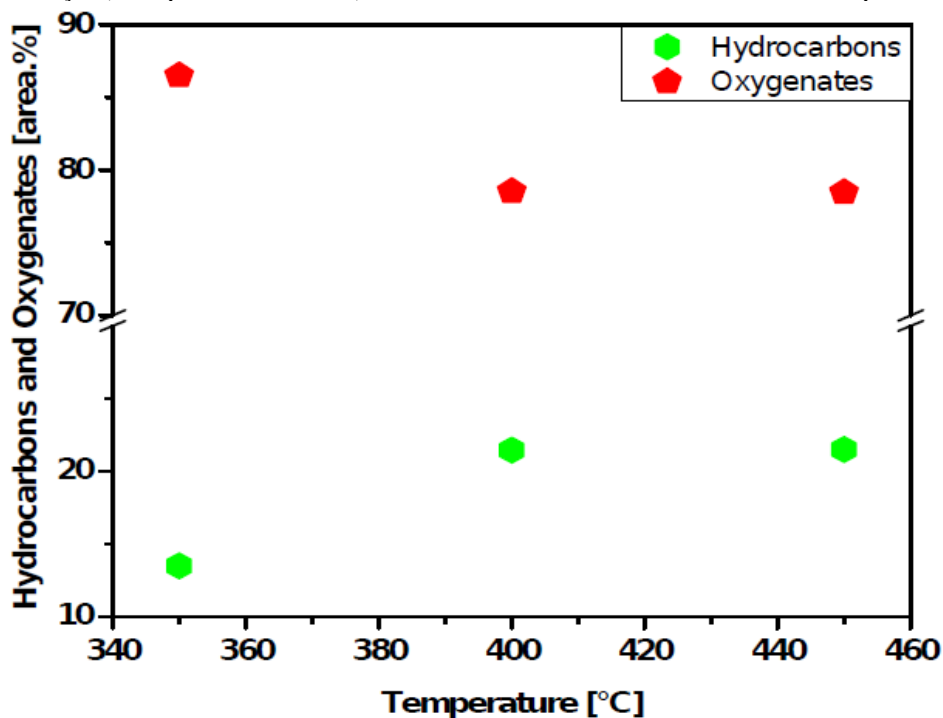
350°C	
Classe de compostos	ω_i % (Área)
Alcanos	
(Área. %) =	3,656
Alceno	

(Área. %) =	1,941
Hidrocarbonetos Aromáticos	
(Área. %) =	7,908
Esteres	
(Área. %) =	5,407
Ácidos Carboxílicos	
(Área. %) =	2,834
Cetonas	
(Área. %) =	5,270
Fenóis	
(Área. %) =	45,460
Cresóis	
(Área. %) =	24,407
Furanos	
(Área. %) =	3,117

3.2 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS BIO-ÓLEOS

A influência na temperatura de pirólise na composição química dos bio-óleos obtidos por pirólise de sementes secas de Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) a 350, 400 e 450 °C, 1,0 atmosfera, em escala piloto, é mostrada nas Figuras 7, 8 e 9.

Figura 7: Concentração de hidrocarbonetos e oxigenados presentes no bio-óleo obtido por pirólise de sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart) a 350, 400, 450 °C e 1,0 atmosfera, em escala piloto.



A Figura 7 descreve a concentração de hidrocarbonetos e oxigenados no bio-óleo em função da temperatura de pirólise. Pode-se observar que a concentração de

hidrocarbonetos aumenta, mostrando um comportamento sigmóide, enquanto a dos oxigenados diminui. A distribuição da função química de hidrocarbonetos (alcanos, alcenos e aromáticos) presente no bio-óleo em função da temperatura de pirólise é mostrada na Figura 8. Pode-se observar que a concentração da função química de hidrocarbonetos (alcanos, alcenos e aromáticos) aumenta com a temperatura do processo, mostrando que temperaturas mais altas de pirólise favorecem a formação de hidrocarbonetos.

A Figura 9 descreve a distribuição das funções químicas dos oxigenados (p-cresol, m-cresol, cresol, fenol) presentes no bio-óleo, em função da temperatura da pirólise. Pode-se observar que as concentrações de p-cresol, cresol, furano benzofurano, 4,7-dimetil e cetona 2-ciclopenten-1-ona, 2,3-dimetil aumentam levemente com a temperatura, enquanto as de m- o cresol e os fenóis mostram um máximo a 400 ° C.

Figura 8: Distribuição da função química de hidrocarboneto (alcanos, alcenos e aromáticos) presente no bio-óleo obtido por pirólise de sementes de Açafí (*Euterpe oleracea*, Mart) a 350, 400, 450 °C e 1,0 atmosfera, em escala piloto.

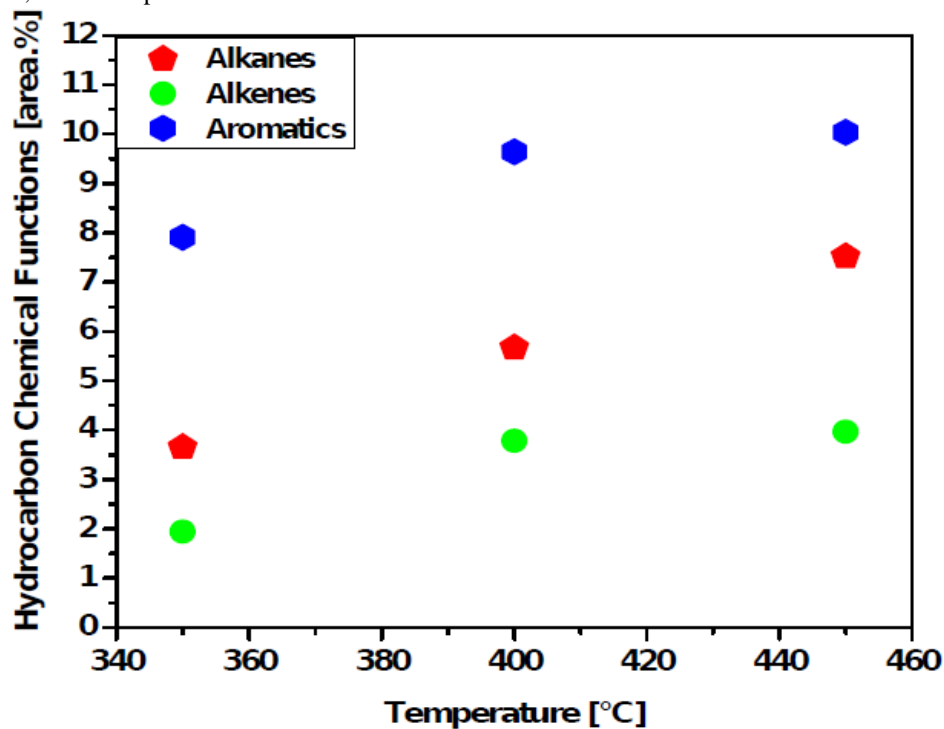
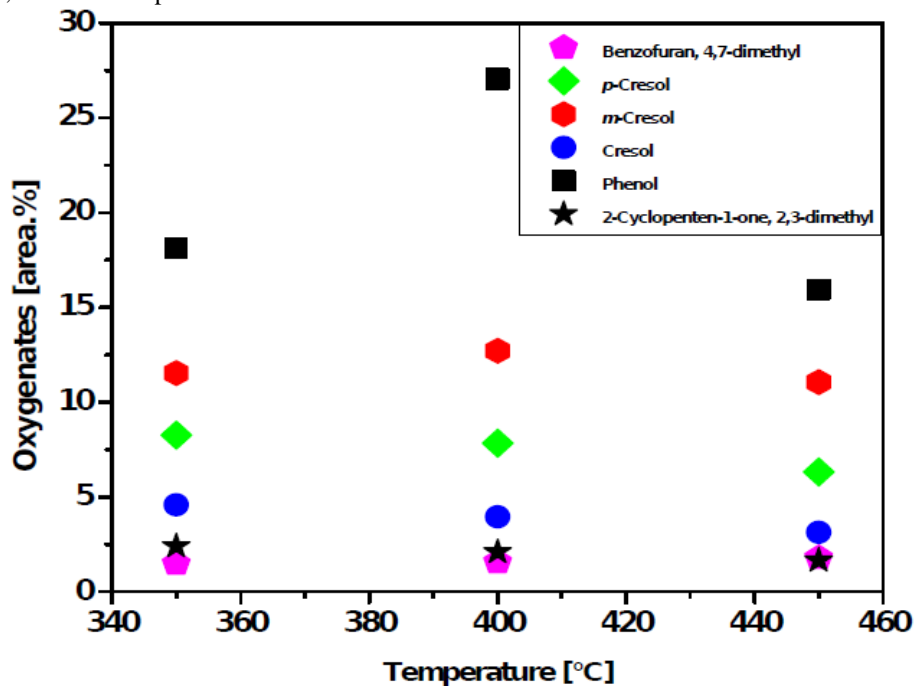


Figura 9: Distribuição da função química dos oxigenados (p-cresol, m-cresol, cresol, fenol) presente no bio-óleo obtido por pirólise de sementes de Açaí (*Euterpe oleracea*, Mart) a 350, 400, 450 °C e 1,0 atmosfera, em escala de piloto.



4 CONCLUSÕES

A análise FT-IR de bio-óleos identifica a presença de hidrocarbonetos (alcanos, alcenos e hidrocarbonetos aromáticos) e oxigenados (fenóis, cresóis, ácidos carboxílicos, álcoois, éteres, cetonas e furanos). A análise GC-MS identificou hidrocarbonetos e oxigenados como principais compostos químicos no bio-óleo, com composição química fortemente dependente da temperatura de pirólise. A concentração de hidrocarbonetos no bio-óleo variou entre 13,505 e 21,542% (área), aumentando com a temperatura, enquanto a de oxigenados variou entre 78,458 e 86,495% (área), diminuindo com a temperatura de pirólise. A composição de alcanos, alcenos e aromáticos aumenta com a temperatura, mostrando que temperaturas mais altas favorecem a formação de hidrocarbonetos.

REFERÊNCIAS

- [1] Diadem Özçimen; Ayşegül Ersoy-Meriçboyu. Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials. *Renewable Energy*, June 2010;35(6):1319-1324
- [2] David L. Nelson; Michael M. Cox: *Leininger Principles of Biochemistry*. 5th Edition. Freeman, New York, NY 2008, ISBN: 978-0-7167-7108-1
- [3] Kelli G. Roberts; Brent A. Glory; Stephen Joseph; Norman R. Scott; Johannes Lehmann. Life Cycle Assessment of Biochar Systems: Estimating the Energetic, Economic, and Climate Change Potential. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44 (2), 827–833
- [4] José Dalton Cruz Pessoa; Paula Vanessa da Silva e Silva. Effect of temperature and storage on açai (*Euterpe oleracea*) fruit water uptake: simulation of fruit transportation and pre-processing. *Fruits*, 2007, Vol. 62, 295–302; DOI: 10.1051/fruits:2007025 www.fruitsjournal.org
- [5] Sara Sabbe; Wim Verbeke; Rosires Deliza; Virginia Matta; Patrick Van Damme. Effect of a health claim and personal characteristics on consumer acceptance of fruit juices with different concentrations of açai (*Euterpe oleracea* Mart.). *Appetite* 53 (2009) 84–92, doi:10.1016/j.appet.2009.05.014
- [6] Cordeiro M. A. Estudo da hidrólise enzimática do caroço de açai (*Euterpe oleracea*, Mart) para a produção de etanol. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFPA-Brazil. Marcio de Andrade Cordeiro; 2016
- [7] Tamiris Rio Branco da Fonseca; Taciana de Amorim Silva; Mircella Marialva Alecrim; Raimundo Felipe da Cruz Filho; Maria Francisca Simas Teixeira. Cultivation and nutritional studies of an edible mushroom from North Brazil. *African Journal of Microbiology Research*. 2015;9(30):1814-1822
- [8] Kababacknik A; Roger H. Determinação do poder calorífico do caroço do açai em três distintas umidades, 38th Congresso Brasileiro de Química, São Luiz-MA-Brazil; 1998
- [9] Altman R. F. A. O Caroço de açai (*Euterpe oleracea*, Mart). Vol. 31. Belém-Pa, Brasil: Boletim Técnico do Instituto Agrônômico do Norte; 1956, 109-111
- [10] Xue-Song Zhang; Guang-Xi Yang; Hong Jiang; Wu-Jun Liu; Hong-Sheng Ding. Mass production of chemicals from biomass-derived oil by directly atmospheric distillation coupled with co-pyrolysis. *Scientific Reports*. 2013; 3:1-7. Article Number 1120
- [11] John D. Adjaye; Ramesh K. Sharma; Narendra N. Bakhshi. Characterization and stability analysis of wood-derived bio-oil. *Fuel Processing Technology* 31 (1992) 241-256
- [12] Carazza F; Rezende M. E. A; Pasa V. M. D; Lessa A. Fractionation of wood tar. *Proc Adv Thermochem Biomass Convers* 1994; 2:465

- [13] Xu B. J; Lu N. Experimental research on the bio oil derived from biomass pyrolysis liquefaction. *Trans Chin Soc Agr Eng* 1999; 15:177–81
- [14] Lu Qiang; Yang Xu-lai; ZhuXi-feng. Analysis on chemical and physical properties of bio-oil pyrolyzed from rice husk. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 82 (2008) 191-198
- [15] Xiujuan Guo; Shurong Wang; Zuogang Guo; Qian Liu; Zhongyang Luo; Kefa Cen. Pyrolysis characteristics of bio-oil fractions separated by molecular distillation. *Applied Energy* 87 (2010) 2892-2898
- [16] Tahmina Imam; Sergio Capareda. Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from switch grass pyrolysis at various temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 93 (2012) 170-177
- [17] Jewel A. Capunitan; Sergio C. Capareda. Characterization and separation of corn stover bio-oil fractional distillation. *Fuel* 112 (2013) 60-73
- [18] Elkasabi Y; Mullen C. A; Boateng A. A. Distillation and isolation of commodity chemicals from bio-oil made by tail-gas reactive pyrolysis. *Sustainable. Chem. Eng.* 2014; 2:2042-2052
- [19] Yaseen Elkasabi; Charles A. Mullen; Michael A. Jackson; Akwasi A. Boateng. Characterization of fast-pyrolysis bio-oil distillation residues and their potential applications. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 114 (2015) 179-186
- [20] Kanaujia P. K; Naik D. V; Tripathi D; Singh R; Poddar M. K; Siva Kumar Konathala L. N; Sharma Y. K. Pyrolysis of *Jatropha Curcas* seed cake followed by optimization of liquid– liquid extraction procedure for the obtained bio-oil. *Anal. Appl. Pyrolysis.* 2016; 118:202-224
- [21] Ann Christine Johansson; Kristiina Iisa; Linda Sandström; Haoxi Ben; Heidi Pilath; Steve Deutch; Henrik Wiinikka; Olov G. W. Öhrman. Fractional condensation of pyrolysis vapors produced from Nordic feedstocks in cyclone pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 123 (2017) 244-254
- [22] Hsiu-Po Kuo; Bo-Ren Hou; An-Ni Huang. The influence of the gas fluidization velocity on the properties of bio-oils from fluidized bed pyrolyzer with in-line distillation. *Applied Energy* 194 (2017) 279-286
- [23] Ni Huang; Chen-Pei Hsu; Bo-Ren Hou; Hsiu-Po Kuo. Production and separation of rice husk pyrolysis bio-oils from a fractional distillation column connected fluidized bed reactor. *Powder Technology* 323 (2018) 588-593
- [24] Shofiur Rahman; Robert Helleur; Stephanie MacQuarrie; Sadegh Papari; Kelly Hawboldt. Upgrading and isolation of low molecular weight compounds from bark and softwood bio-oils through vacuum distillation. *Separation and Purification Technology* 194 (2018) 123–129

[25] An-Ni Huang; Chen-Pei Hsua; Bo-Ren Houa; Hsiu-Po Kuo. Production and separation of rice husk pyrolysis bio-oils from a fractional distillation column connected fluidized bed reactor. *Powder Technology* Volume 323, 1 January 2018, 588-593

[26] D. A. R. de Castroa; H. J. da Silva Ribeiro; C. C. Ferreira; L. H. H. Guerreiroa; M. de Andrade Cordeiro; A. M. Pereira; W. G. dos Santos; F. B. de Carvalho; J. O. C. Silva Jr.; R. Lopes e Oliveira; M. C. Santos; S. Duvoisin Jr; L. E. P. Borges; N. T. Machado. Fractional Distillation of Bio-Oil Produced by Pyrolysis of Açai (*Euterpe oleracea*) Seeds. Editor Hassan Al-Haj Ibrahim: Fractionation, Intechopen ISBN: 978-1-78984-965-3, DOI: 10.5772/intechopen.79546

[27] da Mota S. A. P; Mâncio A. A; Lhamas D. E. L; de Abreu D. H; da Silva M. S; dos Santos W. G; de Castro D. A. R; de Oliveira R. M; Araújo M. E; Borges L. E. P; Machado N. T. Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2014; 110:1-11

[28] Ferreira C. C; Costa E. C; de Castro D. A. R; Pereira M. S; Mâncio A. A; Santos M. C; Lhamas D. E. L; da Mota S. A. P; Leão A. C; Duvoisin S. Jr; Araújo M. E; Borges L. E. P; Machado N. T. Deacidification of organic liquid products by fractional distillation in laboratory and pilot scales. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2017; 127:468-489

[29] Seshadri K. S; Cronauer D. C. Characterization of coal-derived liquids by ¹³C N.M.R. and FT-IR Spectroscopy. *Fuel*. 1983; 62:1436-1444

[30] Lu Qiang; Yang Xu-lai; ZhuXi-feng. Analysis on chemical and physical properties of bio-oil pyrolyzed from rice husk. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 82 (2008) 191-198

[31] Xu Junming; Jiang Jianchun; SunYunjuan; LuYanju. Bio-Oil Upgrading by means of Ethyl Ester Production in Reactive Distillation to Remove Water to Improve Storage and Fuel Characteristics. *Biomass and Bioenerg* 32 (2008) 1056-1061

[32] Oasmaa A; Kuoppala E; Gust S; Solantausta Y. Fast pyrolysis of forestry residue. 1. Effect of extractives on phase separation of pyrolysis liquids. *Energy & Fuels*. 2003;17(1): 1- 12