

EFEITO DAS VARIÁVEIS DE PIROLÍSE SOBRE AS PROPRIEDADES DO BIO-ÓLEO

Allana Katiussya Silva Pereira^{1*}; Gabriela Fontes Mayrinck Cupertino²; Fabíola Martins Delatorre²; Elias Costa de Souza¹; Álison Moreira da Silva¹; Ananias Francisco Dias Júnior²

¹ Departamento de Ciências Florestais, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - ESALQ, Universidade de São Paulo (USP), Piracicaba/SP, Brasil.

² Departamento de Ciências Florestais e da Madeira, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Jerônimo Monteiro/ES, Brasil.

* e-mail do autor correspondente: allanakatiussya@usp.br

Resumo: O objetivo desse estudo foi investigar a influência da temperatura e do tempo de pirólise nas propriedades do bio-óleo, a fim de otimizar o processo para a prospecção de outros produtos. Para obtenção do bio-óleo, amostras de madeiras de eucalipto (*Eucalyptus* spp.) foram pirolisadas em um reator de leito fixo, atmosfera com baixa presença de oxigênio, sem entrada de gases, utilizando duas temperaturas (300 e 600 °C) e dois tempos de pirólise (4 e 7 horas), com 5 repetições, totalizando 20 pirólises. O rendimento da purificação e propriedades físico-químicas (viscosidade, densidade, teor de sólidos e pH) foram analisados. O rendimento da purificação do bio-óleo apresentou valor médio de 65,51%, com viscosidade média igual a 99,14 cSt, densidade média de 0,98 g.cm⁻³, teor de sólidos médio igual a de 0,16% e pH médio de 2,43. Foi possível observar que o aumento da temperatura resultou na redução da acidez do bio-óleo. Apesar das outras propriedades físicas analisadas não apresentarem diferença significativa com a mudança dos parâmetros da pirólise, acredita-se que pode ocorrer uma mudança na composição química do bio-óleo.

Palavras-chave: Temperatura de pirólise; Biomassa; Sustentabilidade

EFFECT OF PYROLYSIS VARIABLES ON BIO-OIL PROPERTIES

Abstract: The aim of this study was to investigate the influence of temperature and pyrolysis time on bio-oil properties, to optimize the process for prospecting other products. To obtain the bio-oil, samples of eucalyptus wood (*Eucalyptus* spp.) were pyrolyzed in a fixed-bed reactor, in a low-oxygen atmosphere, without ingress of gases, using two temperatures (300 and 600 °C) and two times. of pyrolysis (4 and 7 hours), with 5 repetitions, totaling 20 pyrolysis. Purification yield and physicochemical properties (viscosity, density, solids content and pH) were analyzed. The bio-oil purification yield showed an average value of 65.51%, with average viscosity equal to 99.14 cSt, average density of 0.98 g.cm⁻³, average solids content equal to 0.16% and pH average of 2.43. It

was possible to observe that the increase in temperature resulted in a reduction in the acidity of the bio-oil. Although the other physical properties analyzed did not show a significant difference with the change in the pyrolysis parameters, it is believed that a change in the chemical composition of the bio-oil may occur.

Keywords: Pyrolysis temperature; biomass; Sustainability.

1. INTRODUÇÃO

A busca pelo desenvolvimento sustentável tem despertado o interesse de pesquisas a fim de desenvolver soluções e alternativas para um arquétipo de “economia de baixo carbono” e que diminua a contribuição para as mudanças climáticas [1]. Dentro desse contexto, o uso de matéria prima lignocelulósica para a fabricação produtos de baixo carbono é uma estratégia para mitigação dos efeitos das emissões dos gases do efeito estufa, uma vez o seu cultivo é considerado neutro em carbono, o contrário das fontes de petróleo.

A biomassa lignocelulósica é considerada o único recurso carbonáceo renovável capaz de produzir combustível e produtos químicos [2]. Para isso, métodos de termoquímicos são essenciais. Dentre eles, a pirólise é bastante utilizada para transformar biomassa em produto líquido estratégico, como o bio-óleo, sendo suas características alteradas de acordo com as variáveis do processo, como o tipo de biomassa, temperatura final, tipo de reator, dentre outros [3].

No entanto, algumas propriedades do bio-óleo podem limitar suas aplicações. Por isso a importância de investigar as condições em que ele foi produzido, para que, dessa maneira, possamos prospectar sobre suas melhores possibilidades de usos. Dessa forma, o presente estudo visa investigar a influência da temperatura e do tempo de pirólise nas propriedades do bio-óleo, a fim de otimizar o processo para a prospecção de outros produtos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção e caracterização do bio-óleo

Para obtenção do bio-óleo, amostras de madeiras de eucalipto (*Eucalyptus* spp.) foram pirolisadas em um reator de leito fixo, atmosfera com baixa presença de oxigênio e sem entrada de gases. As temperaturas finais foram 300 e 600 °C, e os tempos de pirólise foram 4 e 7 horas, com 5 repetições, totalizando 20 pirólises. Os bio-óleos foram recuperados a partir do acoplamento de um condensador de gases resfriado com água e imediatamente reservados em local livre de luz sob temperatura ambiente. Para purificação, amostras de 100 ml de bio-óleo bruto, isto é, aqueles obtidos através da pirólise, foram submetidas à destilação simples, realizadas três repetições para

cada material. O rendimento da purificação foi obtido através da Equação 1:

$$RD = \left(\frac{\text{Mod}}{\text{Mob}} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Em que: RD (%) = rendimento da purificação do bio-óleo (%); Mod = massa do bio-óleo destilado (g); Mob = massa do bio-óleo bruto (g).

Após a purificação, determinou-se as seguintes propriedades: viscosidade [4]; densidade através do método da balança hidrostática e pH.

2.2 Análise de dados

Os dados foram submetidos aos testes de normalidade (Shapiro-Wilk) e de homocedasticidade (Bartlett). Realizou-se a análise de variância seguindo um delineamento fatorial de 2x2 com 4 variáveis respostas relacionadas a temperatura final (300 e 600 °C) e tempo total de pirólise (4h e 7h) com cinco repetições. Quando houve efeito significativo das variáveis independentes nas variáveis resposta os modelos de regressão foram ajustados. Os testes foram executados a 95% de probabilidade. Medidas de dispersão (erro padrão) foram fornecidas para melhor entender o intervalo de confiança dos dados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra que os rendimentos da purificação, densidade, viscosidade e teor de sólidos não apresentaram uma tendência de comportamento e que não houve influência significativa da temperatura final e tempo de pirólise.

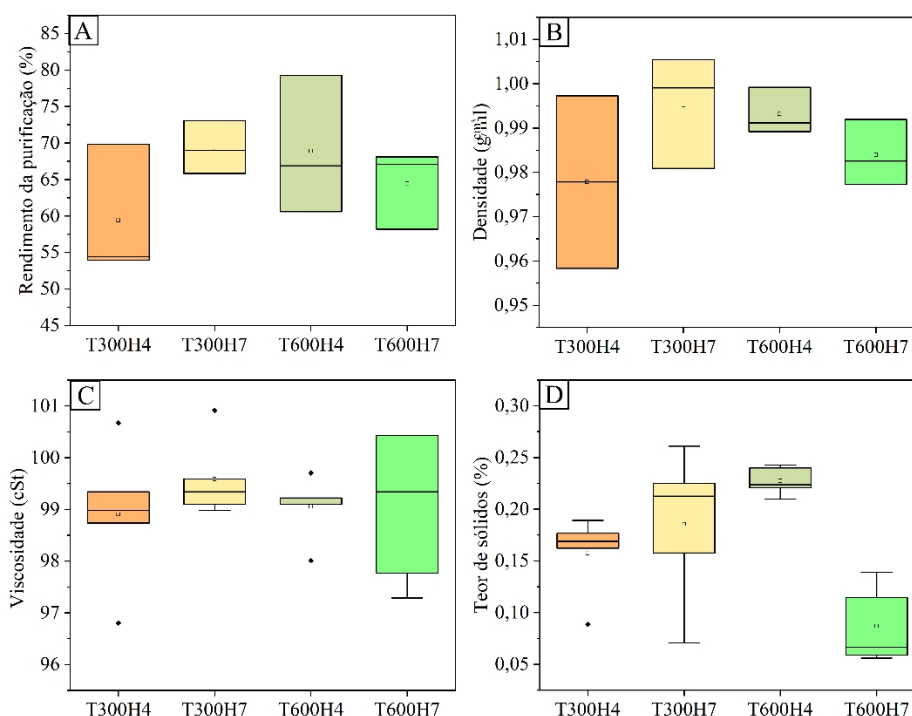


Figura 1. Características físicas do bio-óleo produzido em diferentes temperaturas e tempo de residência. Em que: T300H4 = bio-óleo obtido a 300 °C e 4 h; T300H7 = bio-óleo obtido a 300 °C e 7 h; T600H4 = bio-óleo obtido a 600 °C e 4 h; T600H7 = bio-óleo obtido a 600 °C e 7 h.

O rendimento da purificação do bio-óleo (Figura 1A) apresentou valor médio de 65,51% ($\pm 2,17$), valor considerado alto quando pensa-se no uso da fração destilada como produto. Um alto rendimento de destilação contribuiu para maior inserção do material como produto, uma vez que é de interesse industrial a otimização e eficiência dos processos envolvidos na geração de um produto. Além disso, pensando em aplicabilidade nobre do material, como por exemplo estimulante de germinação, o processo de purificação, ou seja, a destilação do material, se faz necessário uma vez que é responsável pela remoção da fração do alcatrão e outros óleos pesados, composto considerados tóxicos [5]. Em relação a densidade (Figura 1B), os bio-óleos estudados não tiveram influência das variáveis de pirólise, apresentando um valor médio de densidade de 0,98 g/cm³ ($\pm 0,004$). Esse resultado pode estar associado ao fato de que a temperatura final e o tempo do processo de pirólise não alterou a composição química do material, ou seja, não havendo modificação nos compostos químicos presentes no bio-óleo [6]. Contudo, recomenda-se um estudo de cromatografia para a avaliação dos compostos químicos presentes no bio-óleo, facilitando ainda mais sua aplicabilidade como produto para um determinado setor.

A viscosidade do bio-óleo (Figura 1C) teve um valor médio de 99,14 cSt ($\pm 13,98$), não sofrendo influência das variáveis estudadas. De maneira geral, a viscosidade do material é considerada baixa, o que pode ser justificado pelo alto teor de água e sua fração destilada apresentar principalmente substâncias de baixo peso molecular [7]. Uma menor viscosidade é caracterizada como uma característica de interesse do bio-óleo, uma vez que facilita o processo de produção, transporte e armazenamento do material. A Figura 1D mostra que o teor de sólidos do bio-óleo destilado não apresentou uma tendência de comportamento, além de não apresentar diferença significativa nos resultados. Com um valor médio de 0,16% ($\pm 0,020$), esse resultado mostra que a destilação realizada foi capaz de remover os óleos pesados e o alcatrão do material, favorecendo a remoção da fração tóxica do material, o que facilita sua aplicação como produto químico.

A Figura 2 mostra a influência da temperatura final no pH do bio-óleo estudado.

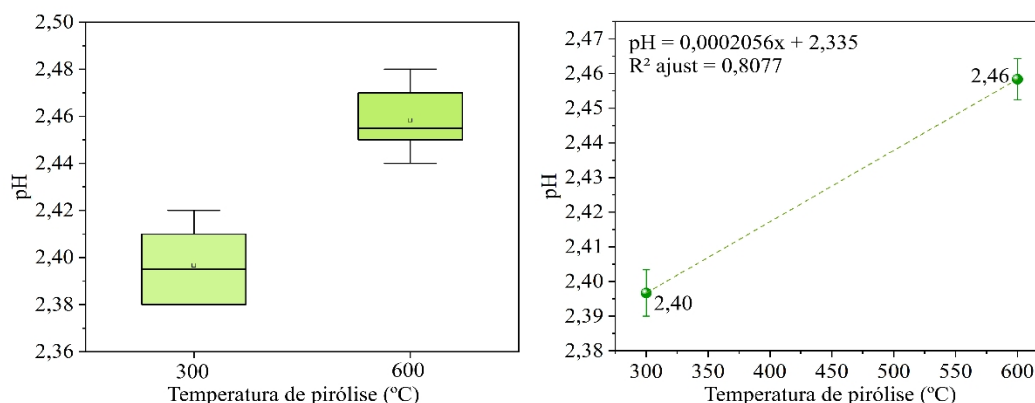


Figura 2. Influência da temperatura de 300 e 600 °C no bio-óleo produzido a partir da biomassa de eucalipto.

O aumento da temperatura final e pirólise resultou em um bio-óleo de menor acidez, o que pode ser justificado pelo fato de maiores temperaturas finais favorecerem a formação de um bio-óleo com maiores compostos oxigenados [8]. Dessa forma, maiores temperaturas finais podem ser uma estratégia interessante para redução do pH e auxiliar na aplicabilidade do bio-óleo como produto químico.

4. CONCLUSÕES

A temperatura de pirólise resultou em alterações mais expressivas das propriedades do bio-óleo, quando comparado com o tempo de pirólise. Foi possível observar que o aumento da temperatura resultou na redução da acidez do material. Apesar das outras propriedades físicas analisadas não apresentarem diferença significativa com a mudança dos parâmetros da pirólise, acredita-se que pode ocorrer uma mudança na composição química do bio-óleo. Estudos aprofundados dos compostos químicos são sugeridos por meio do uso da cromatografia.

5. REFERÊNCIAS

- [1] Samargandi, N.; Sohag, K. The Interaction of Finance and Innovation for Low Carbon Economy: Evidence from Saudi Arabia. *Energy Strategy Reviews*. 2022; 41: 100847, doi:10.1016/J.ESR.2022.100847.
- [2] Jin, X.; Lee, J.H.; Choi, J.W. Catalytic Co-Pyrolysis of Woody Biomass with Waste Plastics: Effects of HZSM-5 and Pyrolysis Temperature on Producing High-Value Pyrolytic Products and Reducing Wax Formation. *Energy*. 2022; 239: 121739, doi:10.1016/J.ENERGY.2021.121739.
- [3] Gándara Terrazo, R.I.; Escobedo Bretado, B.C.; Nájera Luna, J.A.; Collins Martínez, V.; López Ortiz, A.; Barraza-Jiménez, D.; Flores-Hidalgo, M.A.; Lara, R.H.; Escobedo Bretado, M.A. Kinetic Study of the Pyrolysis of *Pinus Cooperi* and *Quercus Sideroxylla* to Obtain Bio-Oil and a Thermodynamic Analysis for Hydrogen Production. *Int J Hydrogen Energy*; 2016; 41: 23238–23246, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2016.09.156.
- [4] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS D1200-10: Standard Test Method for Viscosity by Ford Viscosity Cup. 2014.
- [5] Medeiros, L.C.D.; Pimenta, A.S.; Braga, R.M.; Carnaval, T.K. de A.; Neto, P.N.M.; Melo, D.M. de A. Effect of pyrolysis heating rate on the chemical composition of wood vinegar from *Eucalyptus urograndis* and

Mimosa tenuiflora. Revista Árvore. 2019; 43 (4) <https://doi.org/10.1590/1806-90882019000400008>

- [6] Cheng, J.; Hu, S.-C.; Sun, G.-T.; Geng, Z.-C.; Zhu, M.-Q. The Effect of Pyrolysis Temperature on the Characteristics of Biochar, Pyroligneous Acids, and Gas Prepared from Cotton Stalk through a Polygeneration Process. Ind Crops Prod. 2021; 170: 113690, doi:10.1016/j.indcrop.2021.113690.
- [7] Li, P.; Shi, X.; Wang, X.; Song, J.; Fang, S.; Bai, J.; Zhang, G.; Chang, C.; Pang, S. Bio-Oil from Biomass Fast Pyrolysis: Yields, Related Properties and Energy Consumption Analysis of the Pyrolysis System. J Clean Prod. 2021; 328: 129613, doi:10.1016/J.JCLEPRO.2021.129613.
- [8] Shrivastava, P.; Kumar, A.; Tekasakul, P.; Lam, S.S.; Palamanit, A. Comparative Investigation of Yield and Quality of Bio-Oil and Biochar from Pyrolysis of Woody and Non-Woody Biomasses. Energies. 2021; 14: 1092, doi:10.3390/EN14041092.