



Pirólise Analítica de Cascas de Grãos de Girassol: Influência da Atmosfera de Hidrogênio ou Hélio e da Catálise de Zeólita Ex-Situ (HZSM-5) na Geração de Vapor

Arthur T. F. A. Araújo^{1*} (PG); Anderson L. de Menezes² (PQ); Cássia R. Cardoso³ (PQ); Daniel A. Cerqueira¹ (PQ)

¹Departamento de Química, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, 38064-200, Uberaba, MG, Brasil.

²Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais 38408-100, Brazil.

³Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, 38064-200, Uberaba, MG, Brasil.

*E-mail do autor correspondente: arthur.araujo@uftm.edu.br.

RESUMO

Esse trabalho teve como objetivo realizar a pirólise de cascas de grãos de girassol (CGG) a fim de analisar o material de partida e os produtos de reação. Foram realizados testes de pirólise rápida analítica das CGG em quatro condições diferentes. A zeólita HZSM-5 foi utilizada como catalisador. Para cada condição experimental foram realizados testes nas temperaturas de 450, 550 e 650 °C e os vapores pirolíticos foram analisados em um sistema Py-GC/MS. Os resultados demonstraram que a condição de maior efeito, quanto às funções orgânicas presentes nos voláteis e também à distribuição de seletividade, especialmente para formação de hidrocarbonetos, foi a utilização do catalisador zeolítico.

Palavras-chave: biomassa, girassol, pirólise, hidropirólise, HZSM-5.

Introdução

A população do planeta tem aumentado e se desenvolvido rápido, fazendo com que demandas por energia e produtos também cresçam. Atualmente, as principais fontes de energia do mundo são oriundas de combustíveis fósseis, sendo que o petróleo também figura como uma das principais fontes de produtos químicos. Porém, o consumo de combustível fóssil pode prejudicar o meio ambiente (1).

Uma das alternativas para mitigar os problemas ambientais e permitir o desenvolvimento sustentável é a utilização de biomassa como fonte de energia e produtos químicos orgânicos de valor agregado (2).

Essa pesquisa tem como finalidade utilizar as cascas dos grãos de girassol (CGG), uma biomassa ainda pouco explorada, em processos pirolíticos como forma de aproveitamento desse resíduo agroindustrial, com vistas a alcançar produtos de melhor qualidade em relação ao material de partida. A micropirólise rápida é realizada e seus vapores são analisados sob diversas condições, as quais incluem modificação de atmosfera (He ou H₂) e aplicação de catalisador zeolítico ex-situ.

Experimental

Materiais

A amostra de cascas de grãos de girassol (CGG) foi cedida pela empresa Parecis S/A. O catalisador utilizado foi produzido a partir da zeólita de amônio ZSM-5 (Alfa Aesar), calcinada à 500 °C, para obter sua forma protônica, a zeólita trocada por hidrogênio Socony Mobil-5 (HZSM-5 ou H⁺ZSM-5) (3–4).

Métodos

As CGG (100 mesh) foram submetidas a quatro condições de micropirólise analítica: puras em atmosfera de hélio (CGHe); puras em atmosfera de hidrogênio (CGHi); com zeólita HZSM-5 (1:1, ex-situ) em atmosfera de hélio (CG-ZeHe); e com zeólita HZSM-5 (1:1, ex-situ) em atmosfera de hidrogênio (CG-ZeHi). As análises foram realizadas em um micropirólizador CDS 5200 com taxa de aquecimento de 20 °C/ms. As temperaturas de reação foram de 450, 550 e 650 °C.

Os vapores gerados foram analisados por CG/MS (QP2010 Plus), sendo registrado apenas os compostos com índice de similaridade maior que 80% (NIST v.18) (4).

Resultados e Discussão

Voláteis x carvão

A partir das diferenças entre a massa inicial de biomassa e a massa ao final da pirólise foi possível estabelecer a quantidade de voláteis e de carvão, em massa, formados no processo. A Figura 1 apresenta os resultados para cada condição pirolítica.

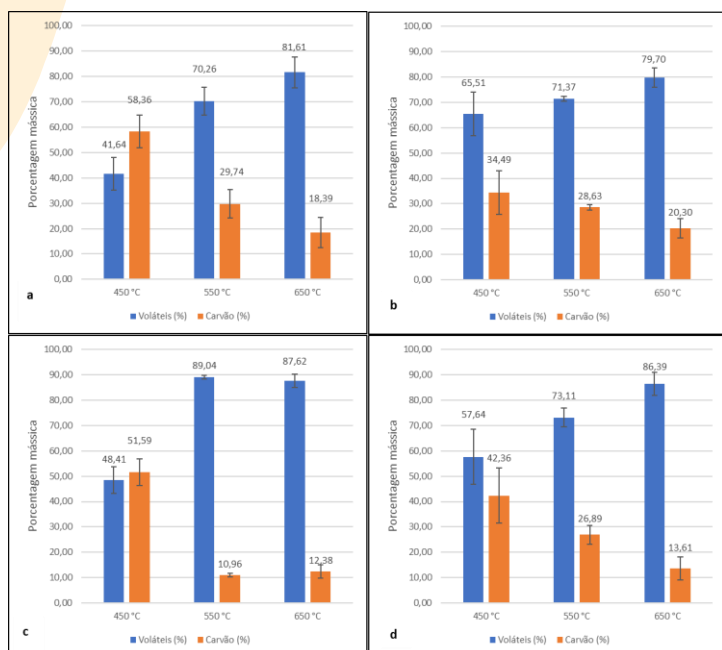


Figura 1. Fração de voláteis e carvão formados a partir das diferentes condições de pirólise: a) CGHe; b) CGHi; c) CG-ZeHe; d) CG-ZeHi.

Observou-se que o aumento de temperatura favoreceu a produção de voláteis, especialmente em temperaturas mais elevadas e na presença do catalisador, cujo maior rendimento foi de 89% em 550 °C (CG-ZeHe).

Composição dos Voláteis

As condições pirólíticas pelas quais as CGG foram convertidas, acompanhadas de suas principais reações e seus respectivos produtos podem ser observadas esquematicamente na Figura 2. Nota-se que PR e HPR, ambas sem catalisador, forneceram compostos semelhantes e quase que exclusivamente oxigenados; por outro lado, a presença de HZSM-5 favoreceu reações que desoxigenaram os vapores pirólíticos, sendo a HPRC a condição na qual a extensão de desoxigenação foi maior.

A pirólise de CGG realizada neste trabalho a partir de condições operacionais diferentes forneceu vapores orgânicos que poderiam compor a complexa mistura de compostos do bio-óleo. Os hidrocarbonetos aromáticos (HCAr) são produtos muito requeridos por conta do seu alto valor agregado e aplicabilidade em combustíveis e na indústria química, sendo às vezes o principal alvo de produtos a serem extraídos da biomassa (5). Entretanto, os produtos oxigenados, apesar de adicionarem características indesejáveis ao bio-óleo, também têm seu valor e demanda para serem aplicados em diversas áreas.

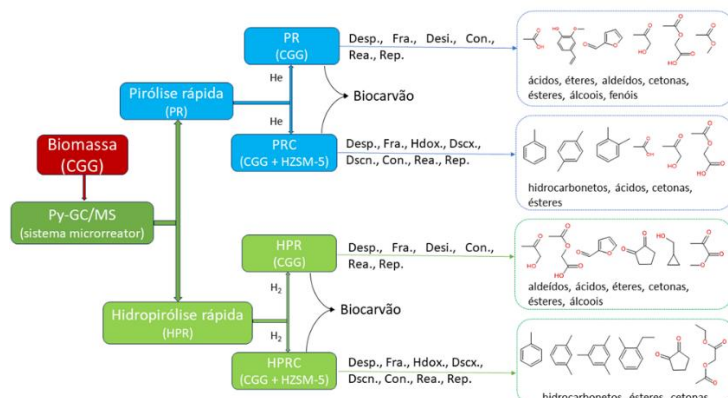


Figura 2. Esquema pirólítico das CGG e seus produtos. Desp.: despolimerização; Fra.: fragmentação; Desi.: desidratação; Con.: condensação; Rea.: rearranjo; Rep.: repolimerização; Hdox.: hidrodesoxigenação; Dscx.: descarboxilação; Dscn.: decarbonilação.

Conclusões

Diante de todos os resultados apresentados é possível afirmar que esse resíduo de biomassa lignocelulósica (CGG); produzido em grande escala no Brasil e ainda pouco investigado quanto as suas propriedades termoquímicas pode ser utilizado como fonte de energia e produtos químicos altamente demandados pela sociedade, aparecendo como uma alternativa mais limpa e sustentável à utilização de recursos fósseis.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UFTM e à UFU; e à FAPEMIG [APQ-00652-18].

Referências

1. G. Cruz; A.V.S. Silva; J.B.S. Silva; R.N. Caldeiras; M.E.P. Souza, *Biofuels, Bioprod. Biorefining*. **2020**, 14, 696–719.
2. M. Sharifzadeh; M. Sadeqzadeh; M. Guo; T.N. Borhani; M.N.V.S.N. Konda; M.C. Garcia; L. Wang; J. Hallett; N. Shah, *Progress in Energy and Combustion Science*. **2019**, 71, 1–80.
3. B. Li; W. Lv; Q. Zhang; T. Wang; L. Ma, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2014**, 108, 295–300.
4. J.A. Santana Júnior; A.L. Menezes; C.H. Ataíde, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2019**, 144, 104720.
5. Z. Hu; L. Zhu; H. Cai; M. Huang; J. Li; B. Cai; D. Chen; L. Zhu; Y. Yang; Z. Ma, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2023**, 169, 105818.