

**Purificação do Bio-Óleo produzido via pirólise de sementes de Açaí
(*Euterpe Oleracea*, Mart)**

**Purification of Bio-Oil produced by pyrolyse of Açaí (*Euterpe
Oleracea*, Mart) seeds**

DOI:10.34117/bjdv7n2-457

Recebimento dos originais: 10/01/2021

Aceitação para publicação: 22/02/2021

Fabiana da Silva Corrêa

BSc Eng^a Química

Faculdade de Engenharia Química-UFPA

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

E-mail: fabianadasilva20@gmail.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

Caio Campos Ferreira

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: caiocf7@hotmail.com

Fernanda Paula da Costa Assunção

MSc Eng^a Civil

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil-UFPA

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

E-mail: fernanda.assuncao.itec@gmail.com

Lia Martins Pereira

Dr. Eng^a de Recursos Naturais

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: liapereira@ufpa.br

Hélio da Silva Almeida

Dr. Eng^a de Recursos Naturais

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil-UFPA

Rua Augusto Corrêa N^o. 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 BorgesDr. 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 CastroDr. Eng^a de Recursos Naturais

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

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

E-mail: douglascastro87@hotmail.com

Nélio Teixeira MachadoDr. Eng^a de Processos Químicos

Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental-UFPA

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

E-mail: machado@ufpa.br

RESUMO

Neste trabalho, o bio-óleo obtido via pirólise das sementes de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) a 450°C, 1,0 atmosfera, em um reator de 143 L, operando em batelada, foi destilado em uma coluna (coluna Vigreux), em escala de laboratório, de acordo com a faixa de temperatura de ebulição dos combustíveis fósseis (gasolina, querosene leve e querosene). As frações de destilação submetidas a análises físico-químicas em termos de densidade, viscosidade cinemática, índice de acidez e índice de refração. A composição química das frações destiladas foi determinada via GC-MS. A destilação do bio-óleo produziu gasolina, querosene leve e frações de combustível semelhantes a querosene com rendimentos de 16,16, 19,56 e 41,89% (peso), respectivamente. As densidades da gasolina, querosene leve e frações de combustível semelhantes a querosene foram 0,9146, 0,9191 e 0,9816 g/cm³, respectivamente, enquanto as viscosidades cinemáticas foram 1,457, 3,106 e 4,040 mm²/s, respectivamente, com índices de acidez de 14,94, 61,08 e 64,78 mg KOH/g, aumentando com a temperatura de ebulição. A análise de GC-MS identificou na gasolina, querosene leve e frações de combustível semelhantes a querosene 64,00%, 66,67% e 19,87% (em peso) de hidrocarbonetos.

Palavras-chave: Açaí; Pirólise; Bio-Óleo; Destilação Fracionada; Análises Físico-Químicas; Composição Química.

ABSTRACT

In this work, the bio-oil produced by pyrolysis of Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) seeds at 450°C, 1.0 atmosphere, using a reactor of 143 L, operating in batch mode, was submitted to distillation in a laboratory scale column (Vigreux Column) according to the boiling temperature range of fossil fuels (gasoline, light kerosene, and kerosene). The distillation

fractions were physical-chemistry characterized for density, kinematic viscosity, acid value and refractive index. The chemical composition of distillation fractions determined by GC-MS. The distillation of bio-oil yielded gasoline, light kerosene, and kerosene-like fuel fractions of 16.16, 19.56, and 41.89% (wt.), respectively. The densities of gasoline, light kerosene, and kerosene-like fuel fractions were 0.9146, 0.9191, and 0.9816 g/cm³, respectively, while the kinematic viscosities were 1.457, 3.106, and 4.040 mm²/s, respectively, with acid values of 14.94, 61.08, and 64.78 mg KOH/g, increasing with boiling range temperature. The GC-MS analysis identified in gasoline, light kerosene, and kerosene-like fuel fractions 64.00%, 66.67%, and 19.87% (wt.) hydrocarbons.

Keywords: Açaí, Residual Seeds, Pyrolysis, Bio-Oil, Distillation, Biofuels.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, vários processos de separação térmica e física foram propostos para remover compostos oxigenados de bio-óleos derivados de biomassa, incluindo destilação molecular para separar água e ácidos carboxílicos de bio-óleos de pirólise [1-7], destilação fracionada para isolar produtos químicos e melhorar a qualidade do bio-óleo [8-24], extração líquido-líquido usando solventes orgânicos e água para recuperar compostos oxigenados de bio-óleos [25-27], condensação fracionada [28-30] e até métodos de separação não convencionais usando soluções salinas aquosas para separação de fases de bio-óleos [31]. Além disso, métodos químicos como o melhoramento catalítica de vapores de bio-óleos têm sido aplicados para melhorar a qualidade dos bio-óleos [10, 32-33].

Os estudos de destilação fracionada foram realizados em escala micro/de bancada [8, 15-16], escala de laboratório [14, 18, 21-24] e escala piloto [12], sob atmosfera [8-9, 15-18, 21-24], ou sob vácuo [9-10, 14, 17-18]. No entanto, até o momento nenhum estudo sistemático investigou as propriedades físico-químicas (densidade, viscosidade cinemática, índice de refração e valor ácido), composição química das frações de destilação do bio-óleo de sementes de açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.) [24]. Os estudos de destilação fracionada são resumidos como segue [8-10, 12, 14-18, 21-24].

Neste trabalho, o bio-óleo obtido via pirólise de sementes de açaí (*Euterpe oleracea*, Mart) a 450°C e 1,0 atmosfera, em um reator de 143 L, operando em batelada, foi destilado em uma coluna (coluna Vigreux), em escala de laboratório, de acordo com a faixa de temperatura de ebulição dos combustíveis fósseis (gasolina, querosene leve e querosene), objetivando determinar as propriedades físico-químicas e a composição química das frações de destiladas, assim como estudar a viabilidade de produção de frações semelhantes aos combustíveis (gasolina, querosene leve e querosene).

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 PIROLÍSE DE SEMENTES SECAS DE AÇAÍ, ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BIO-ÓLEO

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.), os rendimentos dos produtos da reação, assim como a caracterização físico-química e composicional do bio-óleo são mostrados em detalhes na literatura [24].

2.2 DESTILAÇÃO FRACIONADA DO BIO-ÓLEO

2.2.1 Destilação: aparelho experimental e procedimentos

A destilação fracionada do bio-óleo foi realizada utilizando-se um aparato experimental semelhante aos descritos na literatura [34-35]. O aparelho de destilação, ilustrado na Figura 1, possui uma manta de aquecimento elétrico de 480 W (Fisaton, modelo 202E, classe 300), controlada termostaticamente, um fundo redondo de 500 ml e frasco de dois gargalos com juntas externas. A junta lateral usada para inserir um termopar longo e fino de um termômetro digital, a junta central é conectada a uma coluna de destilação (Vigreux) de 30 cm. A junta externa superior central conectada à junta interna inferior de um condensador de borossilicato de vidro Liebig é conectada à junta externa superior do funil separador de vidro de 250 ml. Um termopar conectado à junta externa superior 24/40 da coluna de destilação torna possível medir a temperatura do vapor no topo das colunas de destilação de vidro de borossilicato (Vigreux). Um banho de criostato fornece água fria a 15°C para o condensador de borossilicato de vidro Liebig. O frasco de vidro borossilicato de fundo redondo de 500 ml e a coluna de destilação são isolados com lã de vidro e folha de alumínio para evitar perdas de calor. A massa das frações de

destilação (gasolina, querosene leve e combustíveis semelhantes a querosene) registrada e pesada. As frações de destilação são submetidas ao pré-tratamento de decantação para separação das fases aquosa e orgânica e a orgânica submetida à filtração para remoção de pequenas partículas sólidas

Figura 1: Coluna de destilação em vidro borossilicato Vigreux de 500 ml, manta de aquecimento elétrico, banho de criostato, condensador de Liebig e funil separador.



2.3 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS FRAÇÕES DE DESTILAÇÃO

2.3.1 Análise físico-química das frações de destilação

As frações de destilação obtidas de acordo com a faixa de temperatura de ebulição dos combustíveis fósseis (gasolina, querosene leve e querosene) foram caracterizados físico-quimicamente quanto ao índice de acidez (AOCS Cd 3d-63), densidade (ASTM D4052) a 25°C, viscosidade cinemática (ASTM D445/D446) a 40°C e índice de refração (AOCS Cc 7-25), conforme descrito na literatura [34].

2.3.2 GC-MS das frações de destilação

A separação e identificação de todos os compostos presentes nas frações de destilação foram realizadas por GC-MS utilizando um cromatógrafo gasoso (Agilent

Technologies, EUA, Modelo: CG-7890B), acoplado ao Espectrômetro de Massa MS-5977A, 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 temperatura do injetor, 250°C; dividir, 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 do composto 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 espectro de massa de pico obtido com os espectros no banco de dados da biblioteca, incluído no *software*. Os conteúdos de todos os oxigenados e hidrocarbonetos identificados presentes em cada amostra foram separados e a composição química determinada.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 BALANÇOS DE MASSA E RENDIMENTOS (DESTILADOS E REFINADOS) DA DESTILAÇÃO FRACIONADA E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FRAÇÕES DE DESTILAÇÃO DO BIO-ÓLEO OBTIDO POR PIRÓLISE DE SEMENTES DE AÇAÍ (*Euterpe oleracea* Mart.)

Balanços de massa e rendimentos (destilados e refinados) da destilação fracionada de bio-óleo obtido por pirólise de sementes secas de Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) a 450°C e 1,0 atm estão resumidos na Tabela 1, e as frações de destilação e fundos ilustrados em Figura 2. A destilação de bio-óleo produziu frações semelhantes a combustível fóssil (gasolina, querosene leve e querosene) de 16,16, 19,56 e 41,89% (peso), respectivamente, gerando um rendimento total de destilação de 77,61% (peso), estando de acordo com resultados semelhantes para destilação de bio-óleo derivado de biomassa relatados na literatura [8-10, 12, 14-18, 21-23]. O rendimento das frações de destilação, totalizando 77,61% (peso) é superior ao relatado na literatura para as condições atmosféricas e de vácuo [8-10, 12, 14-18, 21-23].

Zheng e Wei [14] investigaram a destilação de bio-óleo de pirólise rápida a 80°C e 15 mmHg, obtendo um rendimento de bio-óleo destilado de 61% (peso), sendo o conteúdo oxigenado do bio-óleo destilado de 9,2% (em peso). Zhang et. al. [16] investigaram a destilação atmosférica do bio-óleo de pirólise rápida, relatando um destilado acumulado de 51,86% (peso). A maioria dos compostos orgânicos identificados em frações de destilados, incluindo fenóis, guaiacóis, furanos e ácidos carboxílicos

voláteis (ácido acético e ácido propanóico), também foram observados no bio-óleo bruto [36]. Além disso, Zhang et. al. [16] relataram que à medida que a temperatura de destilação atingiu 240°C, ocorrem reações de condensação, gerando água, um comportamento não observado durante o curso da destilação, conforme ilustrado na Tabela 1. Capunitan e Capareda [17] relataram para a destilação em condição atmosférica, um rendimento de fase orgânica (destilados) de 15,0% (peso) a 100°C, 4,7% (peso) entre 100°C < T^{Ebulição} < 180°C, e 45,3% (peso) entre 180°C < T^{Ebulição} < 250°C, enquanto a destilação a vácuo rendeu 10,3% (peso) de uma fase orgânica a 80°C, 5,9% (peso) entre 80°C < T^{Ebulição} < 160°C, e 40,9% (peso) entre 160°C < T^{Ebulição} < 230°C. Elkasabi et. al. [18] relataram rendimentos orgânicos de destilação de bio-óleo de pirólise reativa a gás residual (TGRP) variando de 55 a 65% (peso).

Tabela 1: Balanços de massa e rendimentos (destilados e refinados) da destilação fracionada do bio-óleo obtido por pirólise de sementes secas de açaí (*Euterpe oleracea* Mart) a 450°C e 1,0 atm.

Destilação: Coluna Vigreux	Bio-óleo [g]	Gás	Refinado	Destiladas [g]					Produção [peso%]				
	[g]	[g]	[g]	H ₂ O	G	QL	Q	DL	H ₂ O	G	QL	Q	DL
(30°C- 215°C)	307.53	0	69.87	0	49.48	59.91	128.2	0	0	16.16	19.56	41.89	0

G = Gasolina, QL = Querosene Leve, Q = Querosene, DL = Diesel Leve.

Figura 2: Frações de destilação [gasolina (amarelo), querosene claro (vermelho) e querosene (vermelho escuro) - combustíveis fósseis de temperatura de ebulição semelhante à faixa de temperatura] e fundos [Rafinate (sólido preto)] obtidos por destilação fracionada



3.4.1 Caracterização físico-química de frações de destilação (gasolina, querosene leve e frações semelhantes a querosene)

A caracterização físico-química das frações de destilação (gasolina, 80-175°C; querosene leve, 175-200°C; e fração tipo querosene, 200-215°C) de bio-óleo obtido por pirólise de Açaí seco (*Euterpe oleracea* Mart.) sementes a 450°C e 1,0 atm são mostradas na Tabela 2. Pode-se observar que a acidez das frações de destilação (gasolina, querosene leve e frações semelhantes a querosene) aumenta com o aumento da temperatura de ebulição, apresentando uma diminuição drástica, particularmente para a fração semelhante à gasolina, em comparação com a acidez do bio-óleo bruto. O mesmo comportamento foi observado para as densidades, viscosidades cinemáticas e índices de refração da gasolina, querosene leve e frações semelhantes a querosene com o aumento da temperatura de ebulição. Isso provavelmente se deve à alta concentração de compostos de alto ponto de ebulição nas frações do destilado, tais como fenóis, cresóis (p-cresol, o-cresol) e furanos, cuja concentração dentro das frações de destilação aumenta com o aumento da temperatura de ebulição conforme relatado na literatura [21-23], corroborado nas Tabelas 3, 4 e 5.

As densidades de gasolina, querosene leve e combustível semelhante a querosene foram de 0,9146, 0,9191 e 0,9816 g/mL. A densidade de combustível semelhante à

gasolina (frações ($40^{\circ}\text{C} < T^{\text{Ebulição}} < 175^{\circ}\text{C}$), maior, mas próxima da densidade da fração de destilação de $0,8733 \text{ g/mL}$ ($T^{\text{Ebulição}} < 140^{\circ}\text{C}$) para bio-óleo de pirólise de bolo de *Jatropha curcas* relatado por Majhi et. al. [15]. Isto ocorre provavelmente devido ao alto teor de lipídios entre 14-18% (peso) e 10-10,9% (peso) de fibra, produzindo assim um bio-óleo semelhante a produtos líquidos orgânicos de pirólise à base de lipídios [34-35]. As viscosidades cinemáticas da gasolina, querosene leve e semelhante ao querosene foram $1,457$, $3,106$ e $4,040 \text{ mm}^2/\text{s}$, inferiores à viscosidade cinemática da fração de destilação de $2,350 \text{ mm}^2/\text{s}$ ($T^{\text{Ebulição}} < 140^{\circ}\text{C}$) para bio-óleo de pirólise de bolo de *Jatropha curcas* relatado por Majhi et al. [15].

O índice de acidez da gasolina, querosene leve e frações de combustível semelhantes ao querosene foram $14,94$, $61,08$ e $64,78 \text{ mg KOH/g}$, menor do que o valor ácido da fração de destilação de $0,05 \text{ mg KOH/g}$ ($T^{\text{Ebulição}} < 140^{\circ}\text{C}$) para a destilação de bio-óleo de pirólise de bolo de *Jatropha curcas* relatada por Majhi et. al. [15], os índices de acidez das fases orgânicas (destilados) de $4,1$ ($100^{\circ}\text{C} < T^{\text{Ebulição}}$), $15,1$ ($100^{\circ}\text{C} < T^{\text{Ebulição}} < 180^{\circ}\text{C}$) e $7,41$ ($180^{\circ}\text{C} < T^{\text{Ebulição}} < 250^{\circ}\text{C}$) mg KOH/g , para destilação atmosférica de bio-óleo Stover de milho relatada por Capunitan e Capareda [17], os índices de acidez das fases orgânicas (destilados) de $3,0$ ($80^{\circ}\text{C} < T^{\text{Ebulição}}$), $13,9$ ($80^{\circ}\text{C} < T^{\text{Ebulição}} < 160^{\circ}\text{C}$), e $5,0$ ($160^{\circ}\text{C} < T^{\text{Ebulição}} < 230^{\circ}\text{C}$) mg KOH/g , para milho Stover bio-óleo de destilação a vácuo relatado por Capunitan e Capareda [52], os índices de acidez de $13,5 \text{ mg KOH/g}$ ($T^{\text{Ebulição}} = 192^{\circ}\text{C}$) e $5,3 \text{ mg KOH/g}$ ($T^{\text{Ebulição}} = 220^{\circ}\text{C}$) das frações de destilação F3 e F4 de TGRP₁, e o índice de acidez de $11,1 \text{ mg KOH/g}$ ($T^{\text{Ebulição}} = 235^{\circ}\text{C}$) da fração de destilação F5 de TGRP₂, para o gás residual reativo pirólise de esterco de cavalo (TGRP₁), switch grass (TGRP₂) e eucalipto (TGRP₃), relatado por Elkasabi et. al. [18]. Ao contrário dos resultados reportados por Capunitan e Capareda [17], bem como os apresentados na Tabela 5, mostrando que os índices de acidez das frações de destilação são inferiores aos do bio-óleo bruto, comprovando que a destilação foi eficaz, resultados reportados por Elkasabi et. al. [18], mostram que a destilação fracionada não foi eficaz para diminuir os índices de acidez do bio-óleo TGRP com altos índices de acidez iniciais.

Tabela 2: Caracterização físico-química das frações de destilação (gasolina: 40-175°C, querosene leve: 175-200°C e fração tipo querosene: 200-215°C) do bio-óleo obtido por pirólise do Açaí seco (*Euterpe oleracea*, Mart) sementes a 450°C e 1,0 atm.

Propriedades Físico-químicas	450 ° C			ANP N° 65
	G	QL	Q	
ρ [g/cm ³], 30°C	0.9146	0.9191	0.9816	0.82-0.85
I. A [mg KOH/g]	14.94	61.08	64.78	
I. R[-]	1.455	1.479	1.497	
v [mm ² /s], 40°C	1.457	3.106	4.040	2.0-4.5

I.A=Índice de Acidez, I.R=Índice de Refração.

Tabela 3: Classes de compostos e soma das áreas de pico dos compostos químicos identificados por CG-MS na faixa de temperatura de ebulição semelhante à gasolina (40°C-175°C) fração obtida por destilação de bio-óleo produzido pela pirólise de sementes secas de Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) a 450°C e 1,0 atm.

Classe de compostos	ω_i % (Área)
Alcanos	
(Área. %) =	9,41
Alceno	
(Área. %) =	13,267
Hidrocarbonetos Aromáticos	
(Área. %) =	41,322
Esteres	
(Área. %) =	5,502
Cetonas	
(Área. %) =	2,613
Fenóis	
(Área. %) =	1,349
Alcóis	
(Área. %) =	6,047
Furanos	
(Área. %) =	13,239
Aldeídos	
(Área. %) =	7,247

Tabela 4: Classes de compostos e soma das áreas de pico dos compostos químicos identificados por CG-MS na faixa de temperatura de ebulição semelhante ao querosene leve (175°C-200°C) fração obtida por destilação de bio-óleo produzido por pirólise de sementes secas de Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) a 450°C e 1,0 atm.

Classe de compostos	ω_i % (Área)
Alcanos	
(Área. %) =	32,646
Alceno	
(Área. %) =	17,596
Hidrocarbonetos Aromáticos	

(Área. %) =	16,418
Esteres	
(Área. %) =	6,159
Ácidos carboxílicos	
(Área. %) =	3,265
Cetonas	
(Área. %) =	4,240
Fenóis	
(Área. %) =	7,128
Alcóols	
(Área. %) =	8,299
Furanos	
(Área. %) =	2,387
Aldeídos	
(Área. %) =	1,864

Tabela 5: Classes de compostos e soma das áreas de pico dos compostos químicos identificados por CG-MS na faixa de temperatura de ebulição semelhante ao querosene (200°C-215°C) fração obtida por destilação de bio-óleo produzido pela pirólise de sementes secas de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) a 450°C e 1,0 atm.

Classe de compostos	ω_i % (Área)
Alcanos	
(Área. %) =	4,200
Alceno	
(Área. %) =	2,787
Hidrocarbonetos Aromáticos	
(Área. %) =	12,880
Esteres	
(Área. %) =	2,065
Éter	
(Área. %) =	0,803
Cetonas	
(Área. %) =	3,503
Fenóis	
(Área. %) =	60,794
Alcóols	
(Área. %) =	0,960
Furanos	
(Área. %) =	8,989
Aldeídos	
(Área. %) =	3,219

3.5 ANÁLISE COMPOSICIONAL DAS FRAÇÕES DESTILADAS

3.5.3 Análises composicionais de frações de destilação (gasolina, querosene leve e frações semelhantes a querosene) por GC-MS

As Figuras 3, 4 e 5 ilustram o cromatograma de frações de destilação de bio-óleo (gasolina: 40-175°C, querosene leve: 175-200°C e fração semelhante a querosene: 200-215°C). As classes de compostos e soma das áreas de pico dos compostos químicos identificados por GC-MS são descritos nas Tabelas 3, 4 e 5.

A Figura 3 descreve o GC-MS da fração do tipo gasolina ($40^{\circ}\text{C} < T^{\text{Ebulição}} < 175^{\circ}\text{C}$) obtida por destilação do bio-óleo da pirólise de sementes de Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) a 450°C e 1,0 atmosfera, em escala piloto. Os compostos químicos identificados por GC-MS foram hidrocarbonetos (alcanos, alcenos e hidrocarbonetos aromáticos) e oxigenados (ésteres, fenóis, álcoois, cetonas, furanos e aldeídos). A fração semelhante à gasolina é composta por 64,0% (área) de hidrocarbonetos (13,27% de alcenos, 9,41% de alcanos e 41,32% de hidrocarbonetos aromáticos) e 36,0% (área) oxigenados (5,50% de ésteres, 2,61% de cetonas, 1,35% de fenóis, 6,05% de álcoois, 13,24% de furanos e 7,25% de aldeídos). A ausência de ácidos carboxílicos confere a baixa acidez da fração semelhante à gasolina, conforme descrito na Tabela 3.

A Figura 4 descreve o GC-MS da fração leve do tipo querosene ($175^{\circ}\text{C} < T^{\text{Ebulição}} < 200^{\circ}\text{C}$) obtida por destilação do bio-óleo da pirólise de sementes de Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) a 450°C e 1,0 atmosfera, em escala piloto. Os compostos químicos identificados por GC-MS foram hidrocarbonetos (alcanos, alcenos e hidrocarbonetos aromáticos) e oxigenados (ésteres, ácidos carboxílicos, fenóis, álcoois, cetonas, furanos e aldeídos). A fração leve semelhante a querosene é composta de 66,67% (área) de hidrocarbonetos (17,60% de alcenos, 32,65% de alcanos e 16,42% de hidrocarbonetos aromáticos) e 33,33% (área) oxigenados (6,16% de ésteres, 4,24% de cetonas, 3,26% ácidos carboxílicos, 7,13% de fenóis, 8,30% de álcoois, 2,39% de furanos e 1,86% de aldeídos). A presença de ácidos carboxílicos, cetonas, furanos e fenóis conferem a alta acidez da fração leve do tipo querosene,

A Figura 5 descreve o GC-MS da fração querosene ($200^{\circ}\text{C} < T^{\text{Ebulição}} < 215^{\circ}\text{C}$) obtida por destilação do bio-óleo da pirólise de sementes de Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) a 450°C e 1,0 atmosfera, em escala piloto. Os compostos químicos identificados por GC-MS foram hidrocarbonetos (alcanos, alcenos e hidrocarbonetos aromáticos) e oxigenados (ésteres, éteres, fenóis, álcoois, cetonas, furanos e aldeídos). O tipo querosene é composto por 19,87% (área) de hidrocarbonetos (2,79% de alcenos, 4,20% de alcanos

e 12,88% de hidrocarbonetos aromáticos) e 81,13% (área.) oxigenados (2,06% de ésteres, 0,80% de éteres, 3,50% de cetonas, 60,79% de fenóis, 0,96% de álcoois, 8,99% de furanos e 3,22% de aldeídos). A presença de cetonas, furanos, éteres, ésteres, aldeídos e fenóis conferem a alta acidez da fração do tipo querosene, conforme descrito na Tabela 9. Finalmente, o conteúdo de hidrocarbonetos nas frações de destilação (gasolina: $40^{\circ}\text{C} < T^{\text{Ebulição}} < 175^{\circ}\text{C}$; querosene leve: $175^{\circ}\text{C} < T^{\text{Ebulição}} < 200^{\circ}\text{C}$; e fração semelhante a querosene: $200^{\circ}\text{C} < T^{\text{Ebulição}} < 215^{\circ}\text{C}$) são maiores que os relatados na literatura [8-10, 15-17, 21-23], mostrando que foi eficaz não apenas para diminuir a acidez, mas também para concentrar hidrocarbonetos.

Figura 3: GC-MS da fração de temperatura de ebulição semelhante à gasolina (40°C - 175°C) obtida por destilação fracionada de bio-óleo produzido por pirólise de sementes de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) a 450°C e 1,0 atmosfera, em escala piloto.

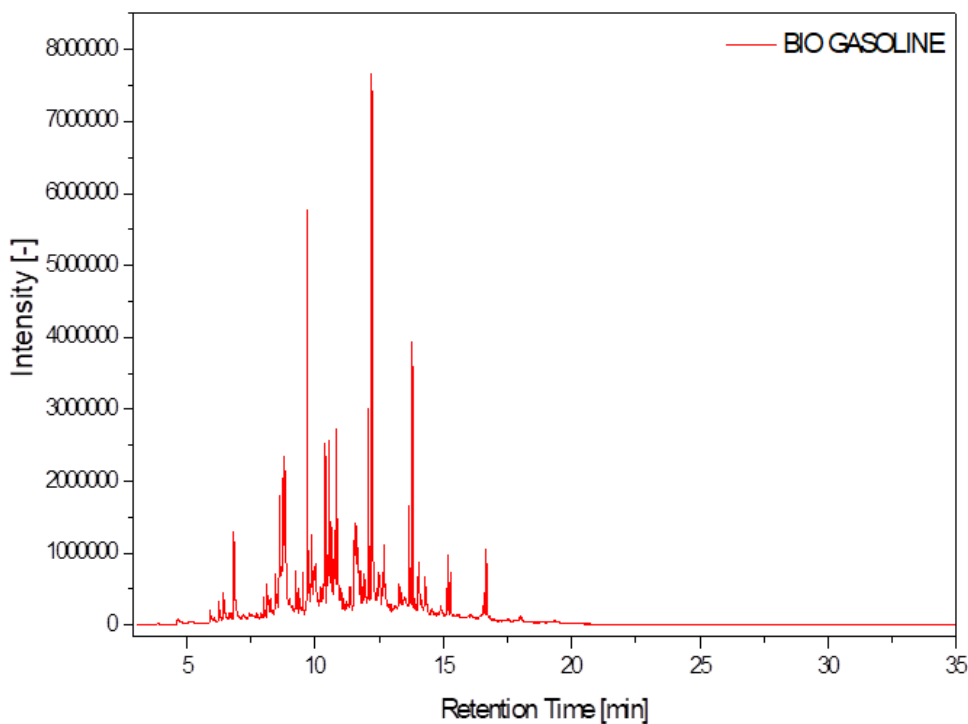


Figura 4: GC-MS da fração de temperatura de ebulição leve tipo querosene (175°C-200°C) obtida por destilação fracionada de bio-óleo produzido por pirólise de sementes de açai (*Euterpe oleracea* Mart.) A 450°C e 1,0 atmosfera , em escala piloto.

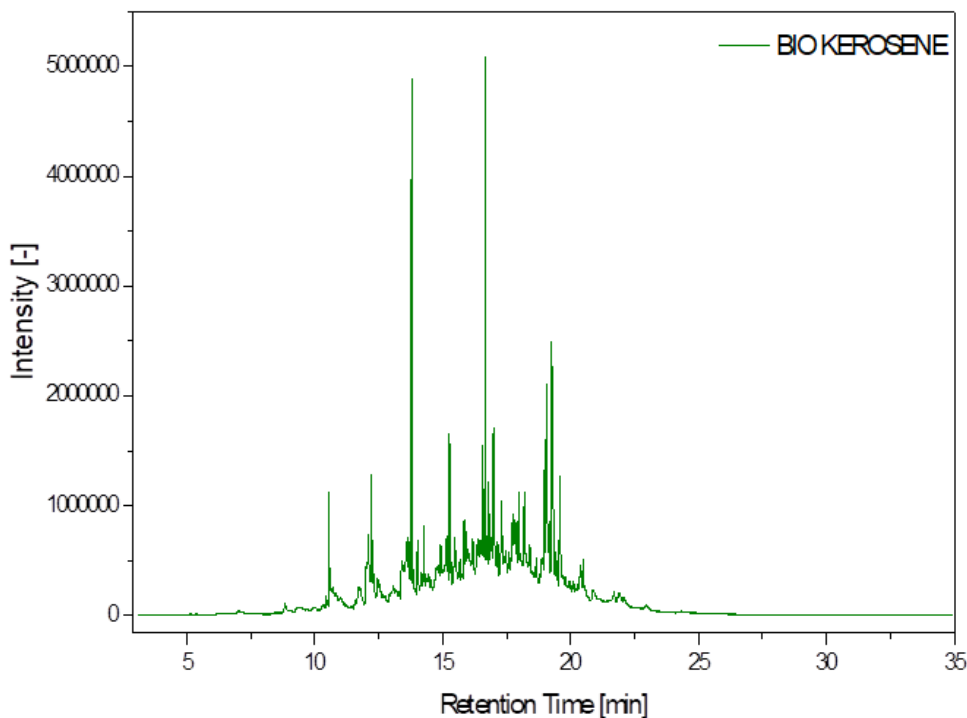
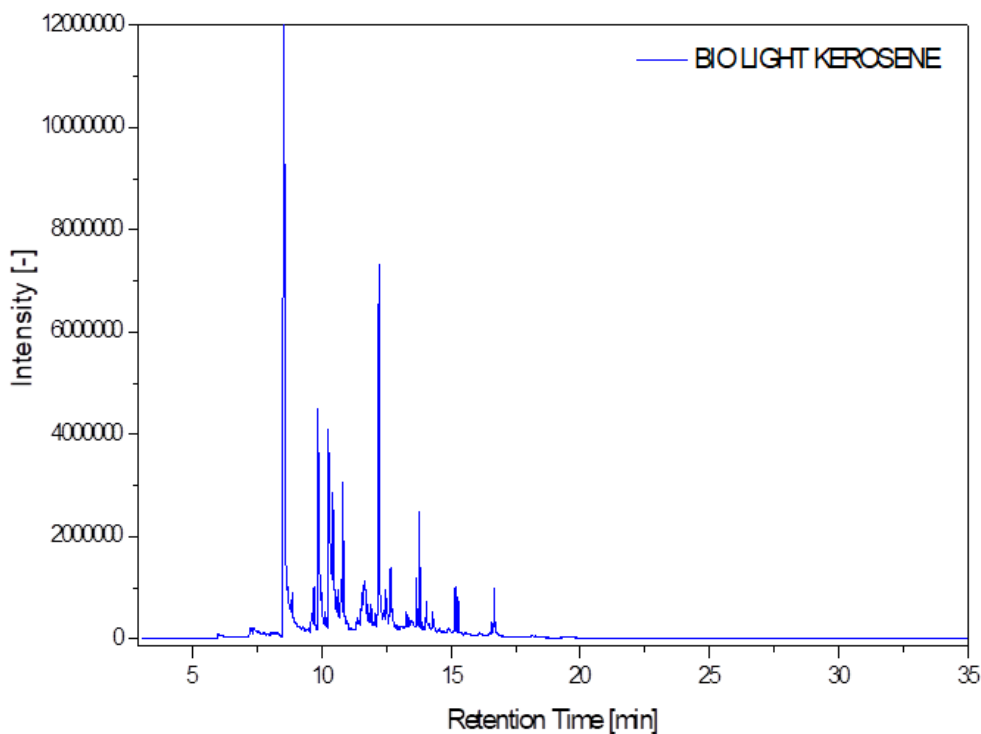


Figura 5: GC-MS da fração de temperatura de ebulição semelhante ao querosene (200°C-215°C) obtida por destilação fracionada de bio-óleo produzido por pirólise de sementes de açai (*Euterpe oleracea* Mart.) a 450°C e 1,0 atmosfera, em escala piloto.



4 CONCLUSÕES

A destilação de bio-óleo produziu frações semelhantes a combustível fóssil (gasolina, querosene leve e querosene) de 16,16, 19,56 e 41,89% (peso), respectivamente, dando um rendimento total de destilação de 77,61% (peso), sendo de acordo com resultados semelhantes para destilação de bio-óleo derivado de biomassa relatados na literatura [8-10, 12, 14-18, 21-23]. O rendimento das frações de destilação, totalizando 77,61% (peso), é superior ao relatado na literatura para as condições atmosféricas e de vácuo [8-10, 12, 14-18, 21-23]. Os índices de acidez das frações de destilação (gasolina, querosene leve e frações semelhantes a querosene) aumentam com o aumento da temperatura de ebulição, mostrando uma diminuição drástica, particularmente para a fração semelhante à gasolina, em comparação com a acidez do bio-óleo bruto. O mesmo comportamento foi observado para as densidades,

A análise FT-IR do bio-óleo e da fração de destilação identifica a presença de hidrocarbonetos (alcanos, alcenos e hidrocarbonetos aromáticos) e oxigenados (fenóis, cresóis, ácidos carboxílicos, álcoois, éteres, cetonas e furanos). O bio-óleo é composto por 21,52% (área) de hidrocarbonetos (2,12% alcenos, 7,52% alcanos, 10,04% de hidrocarbonetos aromáticos e 1,85% (área)) e 78,48% (área) oxigenados (4,06% de ésteres, 8,52% de ácidos carboxílicos, 3,53% cetonas, 35,16% fenóis, 20,52% cresóis, 5,75% furanos e 0,91% (área) aldeídos). A presença de ácidos carboxílicos, bem como de fenóis e cresóis, confere a alta acidez do bio-óleo, conforme descrito na Tabela 6. A fração semelhante à gasolina é composta por 64,0% (área) de hidrocarbonetos (13,27% de alcenos, 9,41% de alcanos e 41,32% de hidrocarbonetos aromáticos) e 36,0% (área) de oxigenados (5,50% de ésteres, 2,61% de cetonas, 1,35% de fenóis, 6,05% de álcoois, 13,24% de furanos e 7,25% de aldeídos). A fração leve semelhante a querosene é composta por 66,67% (área) de hidrocarbonetos (17,60% de alcenos, 32,65% de alcanos e 16,42% de hidrocarbonetos aromáticos) e 33,33% (área) de oxigenados (6,16% de ésteres, 4,24% de cetonas, 3,26% ácidos carboxílicos, 7,13% de fenóis, 8,30% de álcoois, 2,39% de furanos e 1,86% de aldeídos). O tipo querosene é composto por 19,87% (área) de hidrocarbonetos (2,79% de alcenos, 4,20% de alcanos e 12,88% de hidrocarbonetos aromáticos) e 81,13% (área) de oxigenados (2,06% de ésteres, 0,80% de éteres, 3,50% de cetonas, 60,79% de fenóis, 0,96% de álcoois, 8,99% de furanos e 3,22% de aldeídos). Os teores de hidrocarbonetos dentro das frações de destilação são superiores aos relatados na literatura [8-10, 15-17, 21-26], mostrando que foi eficaz não só para diminuir a acidez, mas também para concentrar hidrocarbonetos.

REFERÊNCIAS

- [1] Guo Z.; Wang S.; Zhu Y.; Luo Z.; Cen K. Separation of acid compounds for refining biomass pyrolysis oil. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2009;7(1):49-52
- [2] Shurong Wang; Yueling Gu; Qian Liu; Yan Yao; Zuogang Guo; Zhongyang Luo; Kefa Cen. Separation of bio-oil by molecular distillation. *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 738-745
- [3] Guo X.; Wang S.; Guo Z.; Liu Q.; Luo Z.; Cen K. Pyrolysis characteristics of bio-oil fractions separated by molecular distillation. *Applied Energy*. 2010;87(9):2892-2898
- [4] Guo Z.; Wang S.; Gu Y.; Xu G.; Li X.; Luo Z. Separation characteristics of biomass pyrolysis oil in molecular distillation. *Separation and purification*. 2010;76(1):52-57
- [5] 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
- [6] Zuogang Guo; Shurong Wang; Yueling Gu; Guohui Xu; Xin Li; Zhongyang Luo. Separation characteristics of biomass pyrolysis oil in molecular distillation. *Separation and Purification Technology* 76 (2010) 52-57
- [7] 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
- [8] 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
- [9] Carazza F; Rezende M. E. A; Pasa V. M. D; Lessa A. Fractionation of wood tar. *Proc Adv Thermochem Biomass Convers* 1994;2: 465
- [10] J. D. Adjaye; N. N. Bakhshi. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: Conversion over various catalysts. *Fuel Processing Technology* 45 (1995) 161-183
- [11] 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
- [12] Boucher M. E; Chaala A; Roy C. Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part I: Properties of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase. *Biomass Bioenergy* 2000; 19:337–50
- [13] Christensen E. D; Chupka G. M; Smurthwaite J. L. T; Alleman T. L; Lisa K; Franz J. A; Elliott D. C; Mc Cormick R. L. Analysis of oxygenated compounds in hydrotreated biomass fast pyrolysis oil distillate fractions. *Energy & Fuels*. 2011;25(11):5462-5471

- [14] Ji-Lu Zheng; Qin Wei. Improving the quality of fast pyrolysis bio-oil by reduced pressure distillation. *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 1804-1810
- [15] Arakshita Majhi; Y. K. Sharma; D. V. Naik. Blending optimization of Hempel distilled bio-oil with commercial diesel. *Fuel* 96 (2012) 264-269
- [16] 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
- [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; Akwasi A. Boateng; Michael A. Jackson. Upgrading of bio-oil distillation bottoms into biorenewable calcined coke. *Biomass and Bioenergy* 81 (2015) 415- 423
- [20] 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
- [21] 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
- [22] 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
- [23] An-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* Volume 323, 1 January 2018, 588-593
- [24] D. A. R. de Castro; H. J. da Silva Ribeiro; C. C. Ferreira; L. H. H. Guerreiro; 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 Açaí (*Euterpe oleracea*) Seeds.
- [25] 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
- [26] Vispute T. P; Huber G. W. Production of hydrogen, alkanes and polyols by aqueous phase processing of wood-derived pyrolysis oils. *Green Chemistry*. 2009; 11:1433-1445

- [27] 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
- [28] Akhil Tumbalam Gooty; Dongbing Li; Franco Berruti; Cedric Briens. Kraft-lignin pyrolysis and fractional condensation of its bio-oil vapors. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 106 (2014) 33-40
- [29] Akhil Tumbalam Gooty; Dongbing Li; Cedric Briens; Franco Berruti. Fractional condensation of bio-oil vapors produced from birch bark pyrolysis. *Separation and Purification Technology* 124 (2014) 81-88
- [30] 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
- [31] Song Q; Nie J; Ren M; Guo Q. Effective phase separation of biomass pyrolysis oils by adding aqueous salt solutions. *Energy & Fuels*. 2009;23: 3307-3312
- [32] 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
- [33] Yunwu Zheng; Fei Wang; Xiaoqin Yang; Yuanbo Huang; Can Liu; Zhifeng Zheng; Jiyou Gu. Study on aromatics production via catalytic pyrolysis vapor upgrading of biomass using metal-loaded modified H-ZSM-5. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 126 (2017) 169-179
- [34] 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
- [35] 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
- [36] 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