

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Hidropirólise rápida de resíduos de licuri na obtenção de hidrocarbonetos

AUTORES:

Santiago Arias, Denisson O. Libório, Juan Felipe González, Roger Fréty, Jose Marcos F. Silva, Celmy M.B.M. Barbosa, Jose Geraldo A. Pacheco

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco -UFPE

HIDROPIRÓLISE RÁPIDA DE RESÍDUOS DE LICURI NA OBTENÇÃO DE HIDROCARBONETOS

Resumo

Para mitigar as mudanças climáticas, é essencial encontrar fontes de energia sustentáveis que substituam os combustíveis fósseis. No Brasil, resíduos agrícolas, como os do licuri (*Syagrus coronata*), uma palmeira da caatinga, oferecem potencial para a produção de biocombustíveis. A pirólise, especialmente em presença de hidrogênio (hidropirólise), é uma técnica promissora para converter esses resíduos em hidrocarbonetos líquidos, evitando etapas adicionais de melhoramento de bio-óleo.

Este trabalho teve por objetivo avaliar o potencial de resíduos lignocelulósicos oriundos da cadeia produtiva do licuri para a produção de biocombustíveis avançados e produtos químicos a partir da caracterização físicoquímica da biomassa e das pirólises em atmosfera de hélio ou hidrogênio em um microreator acoplado a um sistema GC/MS Shimadzu QP2020 em diferentes temperaturas (450, 550 e 650 °C). Os resultados mostraram diferenças significativas na seletividade a hidrocarbonetos, destacando-se a presença de maior quantidade de hidrocarbonetos nas condições de hidropirólise (~15%) e a diminuição de compostos oxigenados (de 40 a 20%) com o aumento da temperatura. Alcenos e polienos são favorecidos em atmosfera inerte e aromáticos prevalecem quando o hidrogênio é utilizado; por tanto a conversão dos resíduos do licuri em hidrocarbonetos sustentáveis por pirólise, especialmente com hidrogênio, é uma solução promissora para reduzir a dependência de combustíveis fósseis e promover a sustentabilidade.

Palavras-chave: biomassa, pirólise, termoconversão, transição energética.

Abstract

To mitigate climate change, it is essential to find sustainable energy sources to replace fossil fuels. In Brazil, agricultural residues, such as those from licuri (*Syagrus coronata*), a palm tree native to the Caatinga, offer potential for biofuel production. Pyrolysis, especially in the presence of hydrogen (hydropyrolysis), is a promising technique for converting these residues into liquid hydrocarbons, avoiding additional bio-oil upgrading steps.

This study aimed to evaluate the potential of lignocellulosic residues from the licuri production chain for the production of advanced biofuels and chemicals by characterizing the biomass's physicochemical properties and conducting pyrolysis in a helium or hydrogen atmosphere in a microreactor coupled with a Shimadzu QP2020 GC/MS system at different temperatures (450, 550, and 650 °C). The results showed significant differences in hydrocarbon selectivity, with a higher quantity of hydrocarbons observed under hydropyrolysis conditions (~15%) and a decrease in oxygenated compounds (from 40% to 20%) with increasing temperature. Alkenes and polyenes were favored in an inert atmosphere, while aromatics prevailed when hydrogen was used. Therefore, converting licuri residues into sustainable hydrocarbons through pyrolysis, especially with hydrogen, is a promising solution to reduce dependence on fossil fuels and promote sustainability.

Keywords: biomass, pyrolysis, thermochemical conversion, energy transition.

Introdução

Devido às emissões de gases de efeito estufa, o aquecimento global tornou-se uma ameaça real, com o aumento da temperatura podendo elevar o nível do mar e destruir habitats. Assim, é urgente reduzir drasticamente essas emissões, embora a demanda energética continue a crescer devido à modernização e ao aumento populacional. Como resultado, há uma necessidade premente de substituir combustíveis fósseis por fontes renováveis (IPCC, 2021). No Brasil, etanol e biodiesel são amplamente produzidos a partir de cana-de-açúcar e soja, mas essas matérias-primas competem com alimentos. O desafio, portanto, é produzir biocombustíveis avançados de matérias-primas residuais, uma área em que o Brasil se destaca devido à sua produção significativa de resíduos agrícolas. Esses resíduos, podem ser processados de forma a reduzir custos, minimizar rejeitos e promover sustentabilidade (Malins, 2021).

O licuri (*Syagrus coronata*) é uma palmeira nativa do Brasil, que cresce no semiárido, especialmente no bioma da caatinga, nos estados de Minas Gerais, Bahia, Sergipe, Alagoas e Pernambuco. Nos últimos 20 anos tem se registrado uma produção média de 5000 toneladas por ano no Brasil (Razeira, 2021). O fruto desta palmeira é de interesse econômico por conter uma amêndoa (que corresponde a 40% em massa do fruto) que pode ser utilizada tanto na alimentação humana e animal quanto na extração de óleo (Paula Filho et al., 2015). Durante o processamento do fruto, resíduos (aproximadamente 60% do fruto) como o mesocarpo seco (polpa e fibras) e a casca dura (endocarpo) são gerados e descartados sem aproveitamento (Paula Filho et al., 2015; Fernandes et al., 2022). A biomassa lignocelulósica, composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, pode ser convertida em hidrocarbonetos líquidos para uso direto nos sistemas de transporte (Yang et al., 2007).

A pirólise é um método eficaz para converter biomassa lignocelulósica em energia. Este processo, que ocorre em altas temperaturas e sem oxigênio, transforma biomassa em biocarvão, bio-óleo e gás de pirólise. A pirólise rápida favorece a produção de bio-óleo que poderia substituir combustíveis fósseis (Yogalakshmi et al., 2022); no entanto, a qualidade do bio-óleo pode ser limitada devido à alta presença de compostos oxigenados acarretando em baixo poder calorífico e alta instabilidade sendo necessários processos de hidrodesoxigenação (HDO) (Wang et al., 2022). Para evitar uma etapa adicional de HDO nessas condições severas de pressão e alto consumo de hidrogênio, surge como alternativa a hidropirólise onde a presença de um gás redutor como o hidrogênio, gera radicais de hidrogênio que reagem com os compostos oxigenados liberados pela degradação da biomassa, removendo o oxigênio e consequentemente produzindo hidrocarbonetos. Uma das vantagens da hidropirólise é que as pressões necessárias são normalmente muito mais baixas do que o necessário para hidrotratamento de bio-óleo produzindo olefinas, alcanos e cicloalcanos (Ding et al. 2020).

Assim, este trabalho tem por objetivo avaliar o potencial de resíduos do processamento do fruto do licuri (fibras que recobrem a casca) para a produção de biocombustíveis avançados e produtos químicos a partir da pirólise e hidropirólise comparando os efeitos da temperatura na seletividade dos produtos obtidos. A pesquisa está alinhada com os objetivos de desenvolvimento sustentável, ODS, 07-Energia acessível e limpa e 13-Combate às alterações climáticas.

Metodologia

A fibra (mesocarpo) que recobre o caroço de licuri, resíduo do processamento na obtenção de óleo e castanha de licuri, foi cedida pela Cooperativa de Produção Regional do Piemonte da Diamantina (COOPES), localizada no município de Capim Grosso, Bahia. A biomassa foi lavada com água corrente e seca ao sol até aparência livre de umidade, posteriormente foi moída em moinho de facas e peneirada até obter partículas menores que 0,425 µm. A análise imediata foi realizada para determinar teor de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo através de um equipamento STA 449 F3 Júpiter NETZSCH seguindo a norma ASTM D7582-15.

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados no analisador elementar Perkin Elmer 2400 Series II em atmosfera de oxigênio pelo método de Pregl-Dumas; o teor de oxigênio foi calculado por diferença. Como parte da análise lignocelulósica, foram determinados por métodos gravimétricos os teores de extrativos, holocelulose, e alfacelulose seguindo respectivamente as normas TAPPI T 204 cm-97 (1997), T 222 om-02 (2002), e T 203 cm-99 (2009) (Libório et al., 2023). O teor de hemicelulose foi determinado por diferença. A análise química das cinzas foi realizada para determinar composição metálica por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) em um equipamento Rigaku NEX DE.

A pirólise rápida das biomassas foi realizada em um micro reator µ-Frontier Tandem, modelo Rx-3050TR acoplado a um GC/MS QP2020 (Shimadzu) seguindo o procedimento descrito por Arias e colaboradores (Arias et al., 2022), tendo assim um nível de maturidade tecnológica compatível com o TRL 3. Aproximadamente 150 ± 5 µg de fibra de licuri foram adicionadas em um cadinho de superfície inerte (lã de quartzo foi colocada sobre a amostra para prevenir fuga de partículas sólidas) e injetados no primeiro módulo de reação previamente aquecido em 450, 550 ou 650 °C durante 18 segundos utilizando hélio como gás carreador no caso das pirólises ou hidrogênio no caso das hidropirólises. Os produtos das pirólises foram separados em coluna capilar SH-Rtx-5 (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e identificados por espectrometria de massas no modo Scan na faixa de 40-400 m/z. A programação do CG iniciou em 45°C por 5 min, seguido de aquecimento a 5°C min⁻¹ até 280 °C, temperatura que foi mantida por 10 min. As temperaturas do injetor e da fonte de íons permaneceram em 250°C e a da interface GC-MS em 280°C. A identificação de compostos foi realizada por comparação dos espectros com a base de dados NIST. Compostos com similaridade igual ou superior a 85% foram processados como identificados para análise semiquantitativa através das áreas dos picos nos cromatogramas. Todos os testes de pirólise foram realizados em duplicata.

Resultados e Discussão

Os resultados da análise imediata (determinados por análise termogravimétrica), análise elementar (calculados via EDX e CHON) e análise dos componentes lignocelulósicos se encontram na Tabela 1. Estes resultados sugerem que a fibra que recobre o caroço do licuri é uma matéria-prima promissora para geração de bioenergia (produção de combustíveis e geração de bio-óleo) através do processo de pirólise, por ser rica em carbono (39,3%), possuir elevado teor de materiais voláteis (72,95%) e baixos teores de umidade (3,42%) e carbono fixo (5,75%); favorecendo altos rendimentos de bio-óleo de pirólise, uma vez que os compostos condensáveis são provenientes da degradação de materiais voláteis presentes na biomassa.

Quanto aos constituintes lignocelulósicos, a fibra do licuri apresentou aproximadamente 0,2% de extrativos (quantidade desprezível), 70% de holocelulose (celulose + hemicelulose) e 28 % em massa

de lignina. Esses valores, juntamente com o alto teor de oxigênio na biomassa, sugerem que o bio-óleo produto da pirólise pode apresentar alto teor de compostos oxigenados, que são produtos da decomposição térmica em ausência de oxigênio da hemicelulose, celulose e lignina (Chen et al., 2019).

Uma particularidade encontrada para a biomassa em estudo foi o alto teor de cinzas, que por sua vez está principalmente constituída por potássio, silício e cálcio. Estes elementos podem contribuir com a degradação dos componentes da biomassa agindo como catalisadores das reações de craqueamento.

Tabela 1 - Caracterização físico-química e lignocelulósica da fibra do endocarpo do licuri.

Análise	Valor
<i>Imediata (% em massa)</i>	
Umidade	3,4
Materiais voláteis	72,9
Carbono fixo	5,8
Cinzas	17,9
<i>Elementar (% em massa)</i>	
Carbono – C	39,3
Hidrogênio – H	5,4
Oxigênio – O	53,5
Nitrogênio – N	1,8
<i>Elementar metal (% em massa)¹</i>	
Potássio – K	42,9
Silício – Si	20,1
Cálcio – Ca	12,3
Cloro – Cl	5,8
Alumínio – Al	5,2
Fósforo – P + Enxofre – S + Ferro – Fe	12,2
<i>Lignocelulósica (% em massa)²</i>	
Extrativos	0,2
Hemicelulose	34,6
Celulose	36,7
Lignina	28,5

1: Via EDX; teores presente nas cinzas – 2: Valores livres de umidade e cinzas

Com relação à distribuição dos produtos de pirólise e hidropirólise que se encontram na Figura 1, pode-se afirmar que o aumento de temperatura favorece a menor produção de compostos oxigenados em ambas as atmosferas (hélio e hidrogênio), chegando perto do 20% em 650 °C, e um leve aumento dos teores de CO₂ (de 62 a 65% em Hélio e 47 a 63% em hidrogênio) deixando em evidência o aumento de craqueamento e reações de descarboxilação e descarbonilação. Também foi observado o efeito positivo na seletividade a hidrocarbonetos com o incremento de temperatura.

Os resultados da pesquisa sugerem que, para a produção de hidrocarbonetos, que é o principal foco do estudo, a reação a 450 °C em uma atmosfera inerte não é ideal. Além disso, a distribuição total de hidrocarbonetos não apresentou diferença significativa entre a pirólise realizada a 550 °C e 650 °C, que

alcançou cerca de 10%. Por sua vez, a hidropirólise realizada nas três temperaturas analisadas resultou em maiores percentagens de hidrocarbonetos entre 11 e 15%.

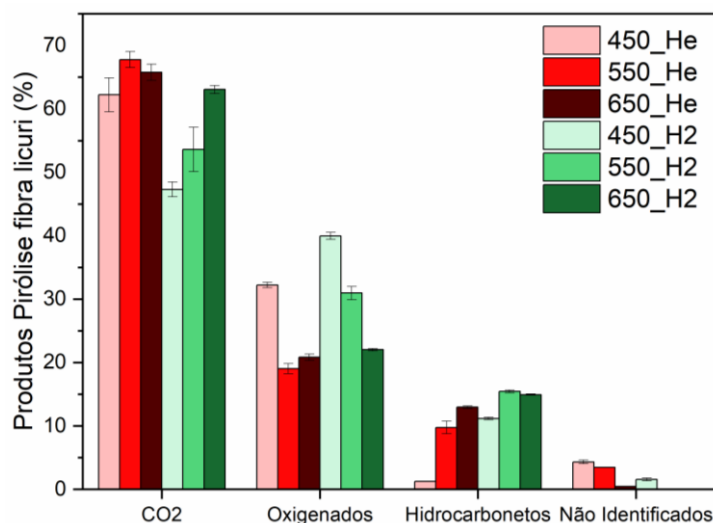


Figura 1. Distribuição geral de produtos de pirólise da fibra do caroço de licuri

Analisando a distribuição de produtos por sua função orgânica (Figura 2), os principais produtos oxigenados obtidos foram aldeídos e cetonas, principalmente aqueles de baixa cadeia carbônica como acetaldeído, acetona e 2,3 butanediona, sendo muito mais expressiva sua presença em baixas temperaturas de pirólise e na atmosfera de hidrogênio.

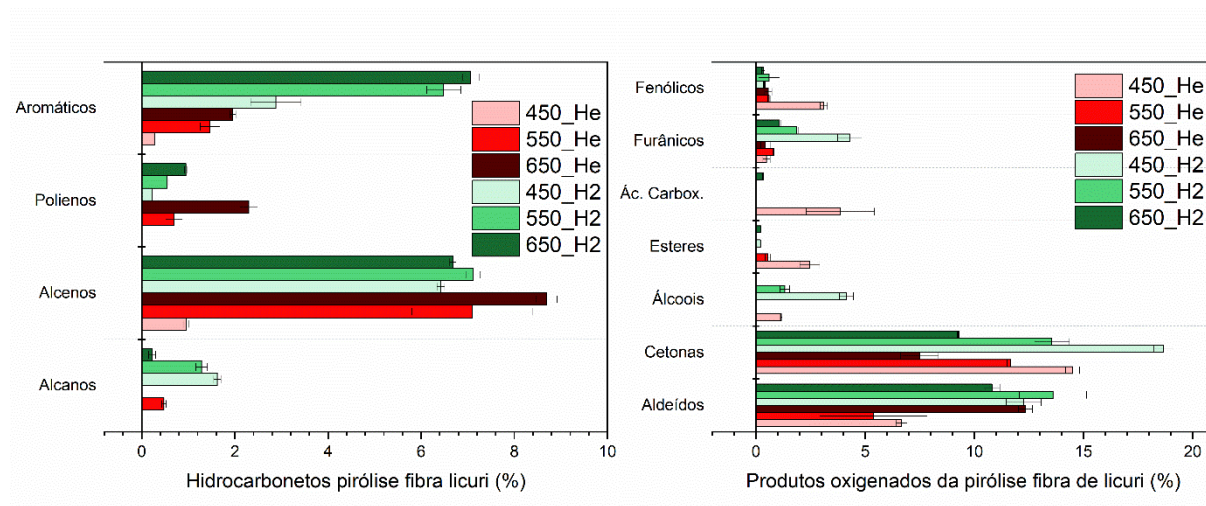


Figura 2. Distribuição específica de produtos de pirólise da fibra do caroço de licuri

A seletividade a compostos aromáticos como benzeno, tolueno e xileno (BTX) é destacada notadamente com a hidropirólise e alta temperatura, isto pode acontecer devido a que os fenóis e guaiacóis derivados

da lignina podem perder grupos hidroxila e metoxi e formar anéis aromáticos ou pela conversão de intermediários de pirólise de hemicelulose e celulose via condensação de Diels-Alder, alquilação, oligomerização, desidratação, descarboxilação e craqueamento. A desoxigenação assistida por hidrogênio remove oxigênio residual, resultando em hidrocarbonetos aromáticos puros; assim como também por reações de ciclização de compostos alifáticos derivados do craqueamento térmico onde o hidrogênio ajuda na saturação de ligações, promovendo a formação de anéis estáveis (Wu et al., 2023). Este efeito promotor de saturação das ligações é observado de forma especial nas hidropirólises onde foram encontrados alcanos (como ciclohexano, pentadecano e hexadecano), sendo a condição de temperatura mais favorável a de 450 °C.

Em todas as condições estudadas (exceto em atmosfera inerte e 450 °C) conseguiu-se uma expressiva seletividade a alcenos, como o buteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, sendo atmosfera de hélio e 650°C a condição preferencial para este tipo de produtos. Não se descarta a possibilidade de que o alto teor de cinzas e sua composição ajudem com o efeito catalítico para as reações de quebra e desoxigenação acontecer. Futuramente espera-se melhorar a produção de hidrocarbonetos através da pirólise catalítica.

Conclusões

Os resíduos da cadeia produtiva do licuri possuem um alto potencial de utilização para conversão em produtos bioenergéticos, especialmente hidrocarbonetos sustentáveis devido a seu alto teor de voláteis e carbono, e baixo conteúdo de umidade e carbono fixo.

Observaram-se diferenças significativas na distribuição de produtos dependendo da atmosfera e temperatura de pirólise utilizadas, sendo que maiores temperaturas favorecem a desoxigenação e consequentemente o aumento de hidrocarbonetos (especialmente aromáticos).

A produção de hidrocarbonetos durante a pirólise da fibra que recobre o caroço de licuri, e de maneira especial em presença de hidrogênio, oferece uma alternativa promissora para a produção de bioquímicos e combustíveis renováveis, reduzindo a dependência de combustíveis fósseis e contribuindo para um ciclo de carbono mais sustentável pela utilização de resíduos agroindustriais que não são aproveitados.

Agradecimentos

À Cooperativa de Produção da Região do Piemonte da Diamantina, COOPES, pelo fornecimento dos resíduos de licuri, ao Programa. PRH 30.1 - ANP-FINEP/UFPE, PPGEQ/UFPE e FACEPE BFP-0140-3.06/23 pelos recursos financeiros.

Referências Bibliográficas

ARIAS, S., VASCOCELOS, D. P., DE OLIVEIRA LIBÓRIO, D., GONZALEZ, J. F., CÂMARA, A. G., BARBOSA, C. M., FRET, R., PACHECO, J. G. A. Hydrogen-free deoxygenation of industrial vegetable oil waste using Ce, Zr-NiAl catalysts for second-generation biofuels production. *Molecular Catalysis*, 2022, 112554 p.

CHEN, X., CHE, Q., LI, S., LIU, Z., YANG, H., CHEN, Y., CHEN, H. Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield. *Fuel Processing Technology*, 2019, v. 196, 106180 p.

DING, Y. L.; WANG, H. Q.; XIANG, M.; YU, P.; LI, R. Q.; KE, Q. P. The Effect of Ni-ZSM-5 Catalysts on Catalytic Pyrolysis and Hydro-Pyrolysis of Biomass. *Frontiers in Chemistry*, v. 8, p. 790, 2020.

FERNANDES, C. M.; DE OLIVEIRA, P. C.; PINA, V. G.; PEIXOTO, B. S.; MASSANTE, F. F.; VELOSO, M. C.; ROMEIRO, G. A.; DE MORAES, M. C.; PONZIO, E. A. Pyrolysis of Syagrus coronata: Transforming agroindustrial waste into a new environmentally sustainable corrosion inhibitor. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 29, p. 100751, 2022.

IPCC. Summary for policymakers. In: MASSON-DELMOTTE, V.; ZHAI, P.; PIRANI, A.; CONNORS, S. L.; PÉAN, C.; BERGER, S.; CAUD, N.; CHEN, Y.; GOLDFARB, L.; GOMIS, M. I.; HUANG, M.; LEITZELL, K.; LONNOY, E.; MATTHEWS, J. B. R.; MAYCOCK, T. K.; WATERFIELD, T.; YELEKÇİ, O.; YU, R.; ZHOU, B. (Eds.). *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge: Cambridge University Press, 2021.

LIBORIO, D. O., GONZALEZ, J. F., ARIAS, S., MUMBACH, G. D., ALVES, J. L. F., DA SILVA, J. C., PACHECO, J. G. A. Pyrolysis of Energy Cane Bagasse: Investigating Kinetics, Thermodynamics, and Effect of Temperature on Volatile Products. *Energies*, p. 5669, 2023.

MALINS, K. Production of renewable hydrocarbons from vegetable oil refining by-product/waste soapstock over selective sulfur-free high metal loading SiO₂-Al₂O₃ supported Ni catalyst via hydrotreatment. *Journal of Cleaner Production*, v. 283, p. 125306, 2021.

PAULA FILHO, G. X. D., BARREIRA, T. F., RODRIGUES, V. C. D. C., CARDOSO, L. D. M., MARTINO, H. S. D., PINHEIRO-SANT'ANA, H. M. Study of the physical and physicochemical characteristics of fruits of the licuri palm (*Syagrus coronata* (Mart.) Becc.) found in the Atlantic Forest of Minas Gerais, Brazil. *Food Science and Technology*, v. 35, p. 474-480, 2015.

RAZERA, M. DE L. Palmeira do sertão: Caracterização da cadeia produtiva do licuri (*Syagrus coronata* Martius Beccari) em regiões da Bahia (Trabalho de Conclusão de Curso, Bacharelado em Engenharia Florestal, Universidade Tecnológica Federal do Paraná). UTFPR, 2021.

WANG, Y.; AKBARZADEH, A.; CHONG, L.; DU, J.; TAHIR, N.; AWASTHI, M. K. Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for bio-oil production: A review. *Chemosphere*, p. 134181, 2022.

WU, Y., YANG, J., WU, G., GAO, W., SILVA LORA, E. E., ISA, Y. M., HUANG, Y. Benzene, toluene, and xylene (BTX) production from catalytic fast pyrolysis of biomass: a review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 11, p. 11700-11718, 2023.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. *Fuel*, v. 86, p. 1781-1788, 2007.

YOGALAKSHMI, K. N.; SIVASHANMUGAM, P.; KAVITHA, S.; KANNAH, Y.; VARJANI, S.; ADISHKUMAR, S.; KUMAR, G. Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. *Chemosphere*, v. 286, p. 131824, 2022.