

Pirólise rápida catalítica de resíduos de tamarindo

Lucas Capello^{1,2}, Dirléia dos Santos Lima², Manuela de Santana Santos³, Maria do Carmo Rangel¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Instituto de Química, Porto Alegre, Brasil

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Departamento de Engenharia Química, Porto Alegre, Brasil

³Colégio Estadual Dinah Gonçalves, Salvador, Brasil.

*lucas.capello@ufrgs.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Sendo o Brasil um dos maiores produtores de frutas do mundo, grandes quantidades de resíduos são dispostas no meio ambiente, como resultado da produção industrial de polpas, doces e outros produtos, gerando um problema ambiental. A fim de contribuir para a mitigação dessa contaminação, foi investigado o potencial do bagaço e semente de tamarindo na produção de compostos químicos, através da pirólise térmica e catalítica, usando a zeólita HZSM-5. Observou-se que se pode obter, majoritariamente, fenóis a partir da pirólise térmica do bagaço, e ácidos carboxílicos a partir das sementes. Sobre os sítios ácidos da HZSM-5, esses resíduos, principalmente o bagaço, produzem BTEX, compostos de elevado valor comercial e com ampla aplicação industrial.

Palavras-chave: bagaço de tamarindo, semente de tamarindo, HZSM-5, pirólise catalítica.

ABSTRACT - Given that Brazil is one of the world's largest fruit producers, significant quantities of waste are discharged into the environment. This waste is a byproduct of industrial pulp production, as well as the manufacture of jams and other products, thereby creating an environmental problem. To help mitigate this contamination, the potential of tamarind pulp and seeds for producing chemical compounds was investigated. This was done through thermal and catalytic pyrolysis using HZSM-5 zeolite. It was observed that phenols can be predominantly obtained from the thermal pyrolysis of the pulp, while carboxylic acids can be obtained from the seeds. When subjected to the acid sites of HZSM-5, these residues, especially the pulp, produce BTEX compounds, which have high commercial value and broad industrial applications.

Keywords: tamarind bagasse, tamarind seed, HZSM-5, catalytic pyrolysis

Introdução

O Brasil é um dos maiores produtores de frutas do mundo, sendo o setor agrícola um dos mais importantes segmentos da economia brasileira (1). Entretanto, na produção de polpas, doces, licores e geleias, dentre outros, é produzida uma quantidade expressiva de resíduos sólidos e o descarte constitui um problema ambiental. Um exemplo é o tamarindo (*tamarindus indica L.*), cuja polpa é utilizada pela indústria medicinal e de alimentos na produção de laxantes e sucos, respectivamente (2). Porém, as cascas e sementes são descartadas, gerando um grande volume de resíduos. Considerando o elevado potencial energético desses materiais, neste trabalho foi estudada a pirólise catalítica de biomassa usando resíduos de tamarindo, sobre a zeólita ácida do tipo HZSM5.

A pirólise catalítica se destaca entre os métodos térmicos como uma rota promissora para a conversão de biomassa, como resíduos agroindustriais, em bio-óleo. No óleo pirolítico encontram-se compostos de alto valor agregado, como os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno); os quais apresentam grande importância comercial e, após processos de refino, podem ser utilizados em diversos segmentos da indústria química (3).

Experimental

Obtenção e caracterização da biomassa de tamarindo

Os resíduos de tamarindo foram doados pela empresa de polpa de frutas Nutryfruta, localizada na BA-528, Estrada da Base Naval, Salvador-BA. A biomassa foi seca ao sol por quinze dias e separou-se as sementes do material fibroso (bagaço), que foram triturados, peneirados em 100 mesh e caracterizados por termogravimetria e análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN).

Obtenção e caracterização dos catalisadores

O catalisador foi preparado misturando-se soluções de hidróxido de sódio e sulfato de alumínio com cinzas da casca de arroz, água destilada e ácido sulfúrico. As cinzas foram obtidas de empresas de beneficiamento de arroz, no Rio Grande do Sul. Após 60 min de agitação, o hidrogel foi misturado com sementes de zeólita ZSM-5 (CBV 2314, Zeolyst) e mantido em autoclave por 24 h, a 190 °C. O material foi filtrado, lavado com água e seco a 80 °C, por 12 h. A zeólita obtida foi dispersa em uma solução de nitrato de amônio a 80 °C, por 2 h, filtrada a vácuo, lavada com água, seca a 80 °C por 12 h, calcinada por 2 h a 600 °C e caracterizada por difração de raios X, adsorção/dessorção de nitrogênio, fluorescência de raios X e medidas de acidez.

Avaliação dos catalisadores

A pirólise rápida foi conduzida em um micropirólizador EGA/Py-3030D (Frontier Laboratories Ltd) acoplado a um GC/qMS (QP2010-Ultra Shimadzu), operando a 550 °C por 1,5 s, sob fluxo (100 mL min⁻¹) de hélio (99,999%). Empregou-se 900 µg de biomassa e 4500 µg do catalisador (proporção 1:5 m/m). Os compostos foram separados em uma coluna capilar SH-5MS (30m × 0,25mm × 0,25µm Crossbond 5% difenil/ 95% dimetil polissiloxano). Eles foram considerados identificados quando a similaridade espectral superou 75% e o índice de retenção calculado esteve dentro de ±20 unidades do valor de referência.

Resultados e Discussão

O padrão da zeólita HZSM-5 foi confirmado por difração de raios X (não mostrado). A razão Si/Al e as propriedades texturais (Tabela 1) foram consistentes com essa estrutura, indicando que o método de preparação foi adequado. Nota-se que o catalisador possui quantidades equivalentes de sítios fracos, moderados e fortes.

Tabela 1. Propriedades texturais da zeólita HZSM-5, razão molar silício/alumínio e quantidade de sítios ácidos fracos (110-300 °C), moderados (300-600 °C) e fortes (>600 °C).

S _g (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	S _{ext} (m ² /g)	Si/Al (molar)	Quant. molec. NH ₃ x10 ¹⁹		
					Fraco	Moderado	Forte
322	0,150	0,0993	75	27	2,23	2,60	2,76

O bagaço e a semente de tamarindo, e a mistura dos dois resíduos (1:1), produziram diferentes compostos, durante a pirólise, como mostram as Tabelas 2 e 3. A semente formou a maior quantidade de compostos oxigenados e a menor de hidrocarbonetos (Tabela 2). A mistura produziu quantidades intermediárias desses compostos e o teor mais elevado de compostos nitrogenados. Em presença do catalisador (Tabela 3), a quantidade de compostos oxigenados e nitrogenados diminuiu, enquanto a de hidrocarbonetos aumentou. Além disso, o catalisador aumentou a conversão da biomassa, como pode-se notar pela diminuição dos teores de açúcares (Tabela 3).

A pirólise térmica dessa biomassa gera bio-óleos com composições variadas. A partir do bagaço, das sementes, ou da mistura de ambos, o processo resulta principalmente em fenóis, precursores na fabricação de polímeros, explosivos, fertilizantes e produtos farmacêuticos. As sementes, por sua vez, são a fonte predominante de ácidos carboxílicos, que possuem ampla aplicação nas indústrias têxtil e de alimentos. Em contraste, a pirólise catalítica permite a produção seletiva de um bio-óleo rico em BTEX. Esses hidrocarbonetos aromáticos são amplamente empregados como solventes e matérias-primas na indústria de polímeros e borracha sintética. Para essa via, o bagaço e a mistura com as sementes se mostram as biomassas mais eficientes. Contudo, uma desvantagem do processo catalítico é a

formação de naftalenos, compostos indesejáveis que atuam como precursores de coque.

Tabela 2. Produtos obtidos na pirólise rápida térmica e catalítica de resíduos de tamarindo.

Biomassa/ Composto	Bc (%)	Bc + cat (%)	Sm (%)	Sm + cat (%)	Mt (%)	Mt + cat (%)
B	4,7	61,5	3,7	39,4	4,1	61,0
N	-	17,8	-	18,9	-	18,4
M	1,7	4,6	0,8	24,5	1,0	3,8
A	13,8	4,0	17,0	4,1	15,7	2,3
F	34,1	2,4	21,5	3,5	24,9	5,0
AC	7,3	0,6	37,3	0,8	21,9	0,1
C	10,1	0,6	7,2	0,8	10,7	0,6
AG	4,1	1,2	2,9	1,3	3,4	1,2
OT	24,1	7,4	9,6	6,5	18,2	7,6
HC	19,4	89,7	5,2	88,0	9,7	90,0
OX	78,1	9,0	92,1	10,8	82,9	9,1
NT	2,6	1,2	2,8	1,2	7,4	1,0

Bagaço (Bc), Semente (Sm), Misto (Mt), Catalisador ZHSM-5 (cat), BTEX (B), Naftalenos (N), Monoaromáticos (M), Açúcares (A), Fenóis (F), Ácidos carboxílicos (AC), Cetonas (C), Ácidos graxos (AG), Outros (OT). Hidrocarbonetos (HC), Oxigenados (OX) e Nitrogenados (NT).

Conclusões

Considerando os resíduos de tamarindo, o bagaço é o mais adequado para produzir bio-óleo com fenóis, a partir da pirólise térmica, enquanto a semente é a mais indicada para obter ácidos carboxílicos. Em presença da HZSM-5, um catalisador de elevada área superficial específica e com sítios ácidos de diferentes forças, esses resíduos produzem principalmente BTEX, compostos de elevado valor comercial. O bagaço e sua mistura com a semente é a biomassa mais adequada para obter esses compostos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FINEP pelo apoio financeiro.

Referências

1. L. M. Lara; L. Gebler; M. J. Leite Júnior; A. L. Soares. *Revista Brasileira de Fruticultura*. **2021**, 43, 1-14.
2. L. S. Sakanaka; D. D. Campelo; B. P. Sella; G. Y. Asada; L. G. Piccinin; J. S. A. Hachiya; C. T. Ueno, *Braz. J. of Develop.* **2020**, 6, 57220-57233.
3. M.C. Rangel; F. M. Mayer; M. S. Carvalho; G. Saboia; A. M. De Andrade, *Biomass*. **2023**, 3, 31.