

PRODUÇÃO DE BIO-OLEO A PARTIR DA PELE DE PRATA DO CAFÉ E SUA CARACTERIZAÇÃO VIA CROMATOGRAFIA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM ANALISADOR QUADRUPOLAR (GC×GC/qMS)

Maurício Canielas Krause (1); Ariel Oliveira Celestina (2); Jaderson Kleveston Shneider (4); Adriana Cerqueira Moitinho (3); Elina Bastos Caramão (3,4)

(1) Programa de pós-graduação em Engenharia de processos - Universidade Tiradentes, Aracaju-SE
eng.mauriciokrause@hotmail.com

(2) Programa de pós-graduação em Biologia Parasitária, Universidade Federal de Sergipe, Aracaju-SE

(3) Programa de pós-graduação em Biotecnologia Industrial - Universidade Tiradentes, Aracaju-SE

(4) Instituto de Tecnologia e Pesquisa, Aracaju-SE..

Resumo: O reaproveitamento de resíduos agroindustriais, biomassa, tem o propósito de reduzir o impacto ambiental e agregar valor aos mesmos. O resíduo industrial da torrefação do café, chamado de pele de prata, é uma biomassa de grande estima para reaproveitamento, uma vez que é produzido em alta escala, devido à popularidade do grão em todo o mundo, tendo o Brasil como um dos principais produtores. O objetivo deste trabalho é a produção de bio-óleo da pele de prata através do processo de pirólise e caracterização do mesmo, em virtude de ser uma fonte de diversos compostos, podendo ter uma ampla variedade de aplicações, inclusive na geração de energia. Realizou-se a pirólise a 700 °C do resíduo antes e depois da extração do óleo vegetal e o bio-óleo produzido foi caracterizado por cromatografia gasosa bidimensional abrangente. O rendimento em produção de bio-óleo foi de 7,13% para a pirólise do resíduo sem prévia extração e 1,92% para a pirólise do resíduo após a extração, onde ambos apresentaram-se ricos em fenóis, cetonas e compostos nitrogenados. Desta forma o bio-óleo é um potencial candidato como fonte de matéria prima para a indústria da química fina.

Palavras-chave: Biomassa; Bio-óleo; *silverskin*; Cromatografia Gasosa.

1. Introdução

A Biomassa consiste de um material de composição química complexa, tendo como principais componentes a celulose, hemicelulose e lignina [1,2], que pode ser usado na geração de energia limpa e de produtos químicos, atendendo à busca de fontes alternativas para produção de energia, devido às perspectivas futuras do esgotamento de recursos fósseis [3].

Dentre as várias fontes de biomassa disponíveis, uma delas é o resíduo industrial do café, também chamado de pele de prata (*silverskin*) [4], interessante por várias razões, mas especialmente pela grande quantidade gerada durante o processamento do grão de café. De acordo com *International Coffee Organization* (2018) [5], cerca de 150 milhões de sacas de café são produzidas anualmente no mundo, correspondendo a mais de 9 milhões de toneladas de grãos de café por ano. O resíduo industrial no momento da torrefação é produzido em quantidade quase equivalente ao café (produto final). Em algumas empresas de torrefação esse resíduo é devolvido à lavoura e utilizado como adubo, enquanto em outras é simplesmente descartado, gerando um considerável impacto ambiental.

A pirólise é uma alternativa para agregar valor a esse resíduo através da produção de bio-óleo, por tratar-se de uma mistura complexa com grande variedade de compostos de distintas classes químicas, como ácido carboxílicos, ésteres, álcoois, aldeídos, cetonas, fenóis, furanos, açúcares, hidrocarbonetos, dentre outros [2].

Estudos relatam que a caracterização do bio-óleo por cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) vem se tornando mais difundida, o que antes era apenas utilizado nas indústrias petroquímicas, agora está presente em análises ambientais e de alimentos, sendo disponível comercialmente por diversos fabricantes (Shimadzu, Thermo, Leco, etc.) [6]. Em GC×GC são usadas duas colunas com polaridades distintas, de forma que toda a amostra ou uma parte significativa da mesma, proveniente da primeira coluna é injetada em uma segunda coluna, através de um modulador (considerado peça chave e coração da técnica) [7]. No geral o GC×GC tem algumas vantagens sobre o GC monodimensional, como: aumento na capacidade de pico e melhor separação dos analitos, compostos quimicamente relacionados são detectados de forma ordenada, maior sensibilidade devido à concentração associada à modulação e uso de detectores rápidos que contribuem para a detecção de níveis mínimos, considerados vestigiais [6,7].

O presente estudo tem como objetivo estudar o aproveitamento da pele de prata, através da produção e caracterização do bio-óleo obtido pelo processo de pirólise do material in natura e fazendo uma comparação com a pele de prata após sofrer um processo de extração de seus óleos via soxhlet por 4 horas utilizando hexano e colocar em pauta a possibilidade de utilização, não só na geração de energia, mas também como fonte de insumos químicos para uso industrial e redução do impacto ambiental de seu descarte inadequado do café, agregando valor ao resíduo.

2. Metodologia

2.1 Obtenção e pré- tratamento da biomassa

As amostras empregadas neste estudo foram o resíduo da torra do grão do café, chamado pele de prata, cedida pela Industria Alimentícia Maratá Ltda, localizada no município de Itaporanga d' Ajuda, estado de Sergipe. Foi realizado um processo de secagem em estufa comum a 45°C durante 1 hora, para reduzir a umidade natural do resíduo, diminuindo o teor de fase aquosa no produto obtido do processo de pirólise.

2.2 Extração de óleo via soxhlet

Na extração do óleo do resíduo industrial do café ou pele de prata, foi empregado uma temperatura de cerca de 60 graus, temperatura

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

aproximada do ponto de ebulição do solvente Hexano, em sistema Soxhlet, durante 4 horas contínuas.

2.3 Materiais e reagentes

O solventes empregados na extração via soxhlet e nas análises cromatográficas foram o Hexano e o Diclorometano (DCM) (grau p.a. – Merck, Dashmund), respectivamente, previamente bidestilados. O gás Helio (He), 99,99 % usado como gás de arraste nos procedimentos cromatográficos e o Nitrogênio (N₂) líquido, necessário para a modulação do sistema GC×GC foram adquirido da White Martins (Aracaju, SE, Brasil). Os padrões de n-alcenos (C₅H₁₂ até o C₃₃H₆₈) usados no cálculo de índices de retenção foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich Brasil, São Paulo, SP, Brasil).

2.4 Pirólise

Foram feitas pirólises usando como biomassa a pele de prata in natura e a mesma após extração com soxhlet. As pirólises foram feitas no sistema descrito na Figura 1. No processo foi utilizada uma vazão de N₂ de 1 L min⁻¹ e o forno foi aquecido, à uma taxa de 100 °C min⁻¹, de 80 °C até uma temperatura final de 700 °C, o qual foi mantida por 10 minutos. No sistema de resfriamento dos condensadores foi utilizado um banho termostático mantido a uma temperatura em torno de 5 °C.

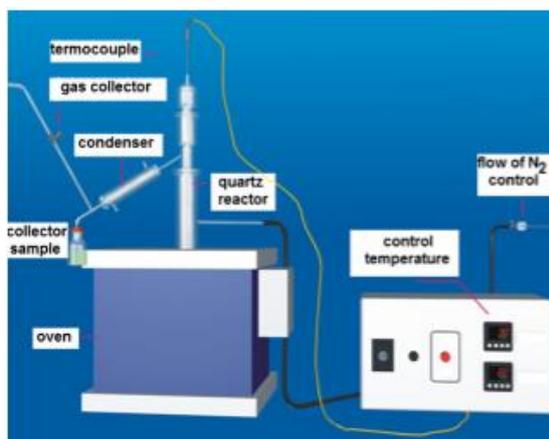


Figura 1: Esquema geral do sistema de pirólise utilizado neste trabalho.

2.4.1 Separação de fases do bio-óleo

Os produtos líquidos da pirólise (bio-óleo e fase aquosa) foram separados por extração líquido-líquido (ELL), utilizando DCM como solvente, seguindo metodologia descrita por LAZZARI *et al.* (2015) [8].

2.4.1.1 Análise cromatográfica do bio-óleo

As análises cromatográficas bidimensionais abrangentes foram realizadas em um sistema da Shimadzu composto de um cromatógrafo

gasoso QP-5050-plus equipado com duas colunas, um injetor automático (AOC 20i, Shimadzu, Japão), um modulador ZOEX de duplo estágio refrigerado com Nitrogênio líquido e um detector de espectrometria de massas com analisador quadrupolar. Foi utilizado uma coluna DB5 (metil silicone com 5 % de grupos fenila) com 60 m de comprimento, 0,25 μm de espessura e 0,25 mm de diâmetro interno na primeira dimensão e uma coluna DB-17MS (metil silicone com 50 % de grupos fenila) com 2 m de comprimento, 0,18 mm de diâmetro interno e 0,10 μm de espessura de fase, na segunda dimensão. O forno foi aquecido de 40 °C, até chegar a 280 °C a 3 °C min^{-1} , sendo mantido na temperatura final por 10 minutos. O modo de injeção utilizado foi o splitless, com tempo de amostragem de 1 min, fluxo da coluna 1 mL min^{-1} . A fonte de íons, interface e o injetor foram mantidos 280 °C.

Para identificação dos compostos fez-se uso do sistema de índices de retenção (LPTRI – do inglês *Linear Temperature Programmed Retention Indexes*) desenvolvido por Van den Dool e Kratz [9] e já aplicado por diversos autores em análises bidimensionais [10, 11]. Através deste procedimento, foram identificados os compostos orgânicos presentes no óleo, considerando identificados apenas os que apresentaram uma diferença menor ou igual a 20 unidades quando comparada aos LPTRI da literatura para os dados cromatográficos.

3. Resultados

3.1 Extração do óleo do resíduo do café

O rendimento do processo de extração do óleo a partir do *silverskin* usando o sistema Soxhlet e hexano como solvente extrator é apresentado na Tabela I.

Tabela I: Rendimento do processo de extração óleo vegetal usando o sistema Soxhlet e hexano como solvente extrator

Experimentos	Rendimento em resíduo sólido (%)	Rendimento em óleo (%)
1	86,46%	13,54%
2	87,15%	12,85%
3	87,20%	12,80%
Média	86,94%	13,06%
Desvio padrão	0,34	0,34

Considerando os valores obtidos, as médias de três experimentos e o desvio padrão, pode-se considerar que o processo de extração foi adequado e o rendimento médio foi de cerca de 13%, corroborando com o teor de óleo apresentado por outros autores que extraíram o óleo dos resíduos do café [12, 13].

3.2 Pirólise e obtenção do bio-óleo

Foram feitas pirólises usando como biomassa o resíduo do café sem extração e após a extração do óleo vegetal. Inicialmente variou-se a temperatura (450 °C, 550°C e 700 °C) de acordo com análises termogravimétricas prévias e

usando apenas o resíduo bruto antes da extração do óleo. O melhor rendimento foi para a pirólise a 700°C, sendo assim, aplicou-se esta condição para o resíduo sólido após a extração do óleo, realizando a pirólise em triplicata. Estes dados podem ser visualizados na Tabela II.

Tabela II: Rendimento para o processo de pirólise aplicado a pele de prata do café in natura e após a extração do óleo.

Experimentos		T (°C)	% FA	% BO	% Biochar	% Gases (perdas)
Resíduo bruto	Exp. 1	450	12,71	1,71	32,52	53,06
	Exp. 2	550	12,95	5,04	39,09	42,92
	Exp. 3	700	20,39	7,13	30,47	42,01
Resíduo extraído	Exp. 4 ^a	700	14,14	2,73	31,02	52,11
	Exp.4b	700	9,48	1,34	27,43	61,10
	Exp. 4c	700	18,99	1,68	29,09	50,24
	Média		14,20±3,88	1,92±0,59	29,18±1,47	54,48±4,74

Através da Tabela II, percebe-se que mesmo na melhor condição de pirólise há uma grande diferença no teor de bio-óleo da amostra após extração do óleo vegetal. O teor de bio-óleo foi reduzido em cerca de 70% pela retirada do óleo vegetal. Entretanto, espera-se que a composição deste segundo bio-óleo seja menos rica em ácidos e ésteres graxos, indesejáveis para o bio-óleo, aumentando assim o percentual de hidrocarbonetos e outros compostos como fenóis, cetonas, etc.

3.3 Análise por cromatografia gasosa bidimensional abrangente dos bio-oleos

As Figura 2 e 3 apresentam os diagramas tridimensionais para as amostras de bio-óleo analisadas. Já a Tabela III apresenta um resumo dos compostos identificados nas duas amostras, relacionando-os em classes, tipo de identificação e número de compostos comuns aos dois bio-óleos analisados.

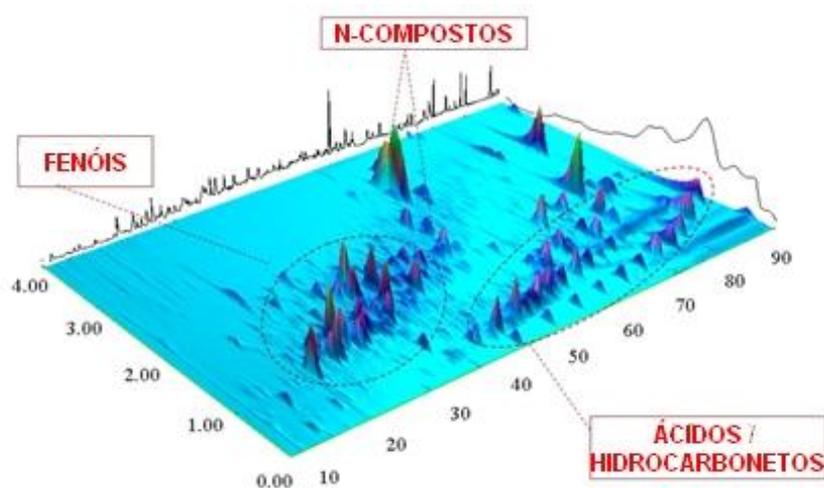


Figura 2: Diagrama de cores tridimensional para a amostra de bio-óleo obtido pela pirólise a 700 °C da pele de prata do café sem ter sido previamente extraído. Condições cromatográficas descritas na parte experimental.

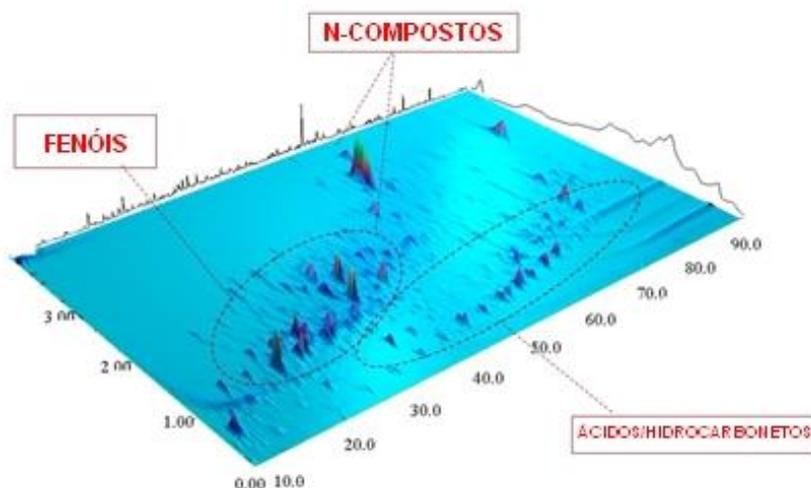


Figura 3: Diagrama de cores tridimensional para a amostra de bio-óleo obtido pela pirólise a 700 °C da pele de prata após a extração do óleo vegetal com hexano em Soxhlet. Condições cromatográficas descritas na parte experimental.

Tabela III: Resumo dos dados de identificação e quantificação dos compostos presentes nos bio-óleos analisados.

Classes de compostos	BO - In Natura			BO – Extraído		
	Comp. %	Picos	Picos %	Comp. %	Picos	Picos %
Ácidos e ésteres	7,69	15	8,38	12,24	25	18,25
Açúcares e éteres	0,93	4	2,23	4,30	6	4,38
Álcoois	5,22	15	8,38	4,00	13	9,49
Aldeídos	1,83	5	2,79	1,73	6	4,38
Cetonas	15,10	34	18,99	14,21	26	18,98
Fenóis	34,44	33	18,44	35,57	15	10,95
HC-aro	0,89	4	2,23	0,15	1	0,73
HC-olef	6,46	16	8,94	4,60	9	6,57
HC-sat	6,50	16	8,94	7,53	17	12,41
Nitrogenados	20,94	38	21,23	15,69	19	13,87
RESUMO GERAL						
Compostos comuns	58,73	51	28,49	37,60	51	37,23
Compostos exclusivos	41,27	128	71,51	62,40	86	62,77
Compostos identificados com LPTRI	77,71	141	78,77	88,45	114	83,21
Compostos identificados sem LPTRI	22,29	38	21,23	11,55	23	16,79
Número total de compostos identificados		179			137	

Nas análises usando GC×GC, observou-se uma elevada quantidade de compostos contendo heteroátomos tais como o oxigênio e nitrogênio. As principais classes de compostos foram fenóis, N-compostos, cetonas e, em menor proporção, ácidos, álcoois, éteres, ésteres, hidrocarbonetos e derivados de açúcares. Os principais componentes de ambos bio-óleos foram os fenóis.

O composto majoritário no bio-óleo da biomassa antes de sofrer a extração em soxhlet foi a tricosanamida (3,52%), composto típico de interações entre derivados de ácidos graxos com compostos nitrogenados leves, provavelmente formados pela própria decomposição de compostos nitrogenados. Após a extração do óleo vegetal, com a redução dos glicerídeos, este composto não foi encontrado no bio-óleo. O composto nitrogenado mais abundante no bio-óleo obtido após a extração do óleo vegetal foi a piridina (3,80%), seguido do indol (2,55%) ambos derivados da decomposição térmica de compostos nitrogenados de maior peso molecular, como por exemplo a cafeína e amidas derivadas de ácidos graxos. Neste mesmo bio-óleo os compostos majoritários foram o fenol (4,86%) e o guaiacol (4,16%). A composição majoritária fenólica e a presença considerável de compostos nitrogenados corrobora com os resultados obtidos por Vardon (2013) [12] em estudos envolvendo outra biomassa proveniente do café, a borra de café industrial.

A classe de compostos majoritária nos dois bio-óleos foi a dos fenóis, sendo que suas concentrações no bio-óleo obtido após a extração foram bastante superiores aos encontrados no bio-óleo obtido do *silverskin* sem ser previamente extraído. Esta composição dos bio-óleos permite que se estude o aproveitamento do bio-óleo para uso em síntese de fármacos nitrogenados e polímeros derivados de fenóis ou cetonas.

4. Conclusão

Os estudos desenvolvidos neste trabalho permitem que se proponha a utilização dos resíduos agro-industriais da cadeia produtiva do café para fins energéticos ou como insumo da indústria química e de fármacos, podendo ser estudado o biochar (resíduo sólido do processo de pirólise), que não foi objetivo deste estudo, como adsorvente ou corretivo de solo.

REFERÊNCIAS

- [1] CARDOSO. A. L.; MACHADO. M. E.; CARAMÃO. E. B.; Characterization of bio-oil obtained from pyrolysis of bocaiuva residues. *Renewable Energy*, 91, p. 21-31, 2016.
- [2] MORAES. M. S. A.; MIGLIORINI, M. V. M.; DAMASCENO, F. C.; GEORGES, F.; ALMEIDA, S.; ZINI, C. A.; JACQUES, R. A.; CARAMÃO, E. B.; Qualitative Analysis of Bio-oil agricultural residues obtained through pyrolysis using comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detector. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 98, p. 51-64, 2012.
- [3] TORRI, D. V.; PAASIKALLIO, V.; FACCINI, C. S.; HUFF, R.; CARAMÃO, E. B.; SACON, V.; OASMAA, A.; ZINI, C. A.; Bio-oil production of softwood and hardwood forest industry residues and intermediate pyrolysis and its

chromatographic characterization. *Bioresource Technology*, 200, p. 680-690, 2016.

- [4] MURTHY, P. S.; NAIDU, M. M.; Sustainable management of coffee industry by-products and value addition – A review. *Resources, conservation and recycling*, 66, p. 45-58, 2012.
- [5] INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION – ICO: Total production by all exporting countries 2018, disponível em: <http://www.ico.org/prices/po-production.pdf>. Acessado em abril de 2018.
- [6] VAN STEE, L. L. P.; BRINKMAN, U. A. T.; Peak Detection Methods for GC x GC: An Overview. *Trend in Analytical Chemistry*. 83, p. 1-13, 2016.
- [7] SILVA, J. M.; ZINI, C. A.; CARAMÃO, E. B.; Evaluation of comprehensive two-dimensional gas chromatography with micro – electron capture detection for the analysis of seven pesticides in sediment samples. *Journal of Chromatography A*, 1218, p. 3166-3172, 2011.
- [8] LAZZARI, E.; SCHENA, T.; PRIMAZ, C.T.; MACIEL, G.P. S.; MACHADO, M.E.; CARDOSO, C.A.L.; JACQUES, R.A.; CARAMÃO, E.B. Production and chromatographic characterization of bio-oil from the pyrolysis of mango seed waste, *Industrial Crops and Products*, 83, p. 529 - 536, 2015.
- [9] VAN DEN DOOL, H., KRATZ, P.D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas—liquid partition chromatography. *Journal of Chromatography A*, 11, p. 463-471, 1963.
- [10] BARBARÁ, J.A. Emprego de diferentes técnicas de extração e da GC×GC para o estudo da fase aquosa gerada durante a produção do bio-óleo de palha de cana-de-açúcar. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2012.
- [11] CUNHA, M. E.; SCHNEIDER, J. K.; BRASIL, M. C.; CARDOSO, C. A.; MONTEIRO, L. R.; MENDES, F. L.; PINHO, A.; JACQUES, R. A.; MACHADO, M. E.; FREITAS, L. S.; CARAMÃO, E. B. *Microchemical Journal*, 110, p. 113 – 119, 2013.
- [12] VARDON, D. R.; MOSER, B. R.; ZHENG, W.; WITKIN, K; EVANGELISTA, R. L.; STRATHMANN, T. J.; RAJAGOPALAN, K.; SHARMA, B. K. Complete utilization of spent coffee grounds to produce biodiesel, bio-oil and biochar. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1, 1286-1294, 2013.
- [13] FISCHER, A.; DU, S.; VALLA, J. A.; BOLLAS, G. M. The effect of temperature, heating rate and ZSM-5 catalyst on the product selectivity of the fast pyrolysis of spent coffee grounds. *RSC Advances*, 5, 29252-29261, 2015.